

Elektrochemische Erzeugung dreidimensionaler Strukturen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Ing. Martin Weinmann

Saarbrücken
2014

Tag des Kolloquiums: 09. Januar 2015

Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Berichterstatte	Prof. Dr. Rolf Hempelmann
	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Vorsitz:	Prof. Dr. Ralf Busch
Akad. Mitarbeiter:	Dr. Bernd Morgenstern

Zusammenfassung

Bedingt durch den technologischen Fortschritt und immer weiter steigende Anforderungen an Werkstoffe ergeben sich neue Herausforderungen an die eingesetzten Fertigungsverfahren. Verbesserte Materialien, die im Rahmen von Energiespar- und Leichtbaukonzepten zum Einsatz kommen, erfordern oftmals völlig neue Bearbeitungsmethoden, da die etablierten, konventionellen Verfahren an ihre Grenzen stoßen. Ziel neuer Verfahren muss es dabei sein, dass diese möglichst kosteneffizient und auch ressourcenschonend sind. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Ansätze genutzt, um dreidimensionale Strukturen auf elektrochemischem Wege herzustellen: Einerseits wurde Nickel elektrolytisch abgeschieden. Durch die Überlagerung von Magnetfeldern konnte bei besonders kritischen Bauteilgeometrien eine erhöhte Wandstärke erreicht werden und damit die Bauteildicke insgesamt reduziert werden, was insgesamt zu einer besseren Energiebilanz bei gleichzeitig verlängerter Lebensdauer führt.

Andererseits wurde das elektrochemische Abtragen (ECM) genutzt um gewünschte Bauteilgeometrien und Oberflächenstrukturen herzustellen. Es wurde ein neues Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe mikrostrukturierte Werkzeuge auf galvanischem Weg sehr leicht und kostengünstig hergestellt werden können. Darüber hinaus wurde das Abtragverhalten von innovativen Titan-Aluminium-Legierungen, die eine große Rolle in Medizin- und Luftfahrtanwendungen spielen, untersucht.

Abstract

New challenges on the manufacturing processes arise from the technological advances and increasing demands on the materials. Due to enhanced materials used in energy-safe and light-weight concepts well established tooling processes reach their limits. New processes have to be developed. Cost- and resource-efficiency must be the aim of new production processes.

This work uses two different approaches to create three-dimensional structures on an electrochemical way. On the one hand nickel was electrochemically plated. By superimposing a magnetic field the wall thickness of sophisticated parts could be enhanced and overall the wall thickness could be reduced, leading to a better energy footprint and an enhanced lifetime.

On the other hand electrochemical machining (ECM) was used to manufacture desired geometries and surface structures. A new method to produce microstructured tools for ECM applications in an easy and cost-efficient way by electroplating was developed. Additionally the removal behavior of innovative titanium-aluminum-alloys which play an important role in medicine and aerospace applications were observed.

Vorwort

Das Hauptaugenmerk dieser Dissertation liegt auf der Herstellung dreidimensionaler Strukturen mit elektrochemischen Mitteln. Hierzu wurden eine Vielzahl an Publikationen veröffentlicht. Diese Arbeit beinhaltet die folgenden Publikationen:

1. M. Weinmann, A. Jung, H. Natter
„Magnetic field-assisted electroforming of complex geometries“
Journal of Solid State Electrochemistry 17, 2013, 2721-2729
2. M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, W. Munief, M. Saumer, H. Natter
„Photolithography - Galvanoforming - Pulse Electrochemical Machining: An Innovative Process Chain for the High Precision and Reproducible Manufacturing of Complex Microstructures“
International Journal of Electrochemical Science 9, 2014, 3917-3927
3. M. Weinmann, M. Stolpe, O. Weber, R. Busch, H. Natter
„Electrochemical dissolution behavior of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 used for ECM applications“
Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, DOI:10.1007/s10008-014-2621-x

In der ersten Publikation wird ein Verfahren zur Verbesserung der galvanischen Abscheidung komplexer Geometrien vorgestellt. Mit Hilfe überlagerter Magnetfelder konnte der Prozess der Galvanoformung signifikant verbessert werden.

Publikation 2 kann als Brücke zwischen der Strukturzeugung durch Materialabscheidung und Materialabtrag verstanden werden. Es wird ein Verfahren präsentiert, bei dem mittels galvanischer Abscheidung Strukturen erzeugt werden, die in einem anschließenden Schritt als Werkzeuge für ECM Anwendungen genutzt werden können.

Die dritte Publikation behandelt die elektrochemische Metallabtragung. Es werden innovative Titan-Aluminium-Legierungen als zu strukturierende Werkstoffe untersucht. Hierbei wird vor allem auf ihr elektrochemisches Verhalten während des Abtragsprozesses und die mögliche Oxidschichtbildung eingegangen.

Beiträge der Co-Autoren

Die in dieser Dissertation angehängten Publikationen wurden mit der Hilfe von Co-Autoren veröffentlicht. Der Hauptbeitrag wurde vom Autor dieser Dissertation geleistet.

Die Beiträge der übrigen Autoren sind nun im Folgenden beschrieben.

Magnetic field-assisted electroforming of complex geometries

Frau Dr.-Ing. Dr. Jung lieferte viele Ansätze, die in dieser Arbeit behandelt wurden und unterstützte gerade zu Beginn der Arbeit mit einer intensiven Einarbeitung in die Grundlagen der Galvanik. Herr Dr. Natter unterstützte bei der Analyse der XRD-Untersuchungen und bei der Erstellung der Abbildungen. Beide Co-Autoren standen darüber hinaus für wertvolle Diskussionen während der praktischen Arbeiten und zur Diskussion der erhaltenen Resultate zur Verfügung. Sie beteiligten sich auch an der Literaturrecherche und dem Korrekturlesen der Publikation.

Photolithography Galvanoforming Pulse Electrochemical Machining: An Innovative Process Chain for the High Precision and Reproducible Manufacturing of Complex Microstructures

Herr Dr. Natter war Mit-Ideengeber für das präsentierte Verfahren. Er übernahm im Konsortium der Autoren die Arbeitsplanung und fasste das von allen Co-Autoren gemeinsam verfasste Manuskript zusammen. Herr Weber führte die 3D-Laserscanning Untersuchungen durch und betreute die Strukturierung mittels PECM am von Prof. Dr.-Ing. Bähre geleiteten Lehrstuhl für Fertigungstechnik.

Die fotolithografischen Arbeiten wurden von Herrn Munief in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Saumer an der FH Kaiserslautern, Standort Zweibrücken durchgeführt.

Gemeinsam von allen Autoren wurden die erhaltenen Ergebnisse diskutiert und Abbildungen erstellt.

Electrochemical dissolution behavior of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 used for ECM applications

Herr Dr. Natter war mit an der Planung der Experimente und ihrer Interpretation beteiligt. Darüber hinaus führte er die Analyse der XRD-Untersuchungen durch.

Herr Weber unterstützte beim Anfertigen des Messaufbaus. Herr Stople und Herr Prof. Dr. Busch stellten eine Titan-Aluminium-Legierung im Lichtbogenofen her und verfassten den entsprechenden Abschnitt innerhalb der Publikation.

Alle Co-Autoren unterstützten beim Korrekturlesen der Publikation vor der Veröffentlichung.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielsetzung	1
2	Elektrochemische Metallabscheidung	5
2.1	Grundlagen der elektrochemischen Abscheidung	7
2.1.1	Allgemeine Grundlagen	7
2.1.2	Magnetfeldeinfluss auf die Elektrodeposition	10
2.2	Experimenteller Aufbau	13
2.2.1	Abscheidung im Elektromagneten	13
2.2.2	Abscheidung auf Badmodellen	14
3	Elektrochemisches Abtragen	17
3.1	Technische Bedeutung	17
3.2	Experimenteller Aufbau	21
3.2.1	Mikro-Durchflusszelle	21
3.2.2	Makro-Durchflusszelle	23

4	Untersuchungsmethoden	27
4.1	Elektrochemische Methoden	27
4.1.1	Galvanostatische Abscheidung	27
4.1.2	Chronopotentiometrie und Chronoamperometrie	28
4.1.3	Cyclovoltammetrie	28
4.1.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	30
4.2	Rasterelektronenmikroskopie	31
4.2.1	Sekundärelektronen-Abbildung	31
4.2.2	Rückstreuelektronen-Abbildung	32
4.2.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	32
4.3	Röntgenbeugung	33
4.4	Optische Emissionsspektroskopie	34
5	Zusammenfassung und Ausblick	37
5.1	Galvanische Herstellung von dreidimensionalen Strukturen . . .	38
5.2	Prozesskette Fotolithografie – Galvanoformung – PECM . . .	41
5.3	Elektrochemische Abtragung von Titan-Aluminium-Legierungen	46
5.4	Fazit	50
	Literaturverzeichnis	50
	Magnetic field-assisted electroforming of complex geometries	62

Photolithography — Electroforming — Pulse Electrochemical Machining	84
Electrochemical dissolution behaviour of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 used for ECM applications	101
Anhang	127
A Veröffentlichungen, Proceedings	127
B Vorträge	128
C Posterbeiträge	129
D Buchkapitel	130
Danksagung	131

1

Motivation und Zielsetzung

Der technologische Fortschritt und die damit verbundene Entwicklung immer komplexerer Systeme führt zu hohen Anforderungen an Materialien und Fertigungsverfahren. In sehr vielen Fällen gehen diese Ansprüche mit einem Wandel hin zu energieeffizienten Prozessen und der Anwendung von Leichtbau-Konzepten bei der Herstellung von Bauteilen einher. Traditionelle Verfahren und Herstellungsprozesse können den Anforderungen nicht mehr in allen Fällen gerecht werden. Daher müssen neue Technologien und Verfahren entwickelt werden, die nachhaltig und ressourceneffizient, gleichzeitig aber auch bezahlbar in ihrer Anwendung sind.

Die Arbeit beschäftigt sich mit zwei unterschiedlichen Ansätzen zur Erzeugung von dreidimensionalen Strukturen aus innovativen Materialien mit Hilfe elektrochemischer Verfahren. Auf der einen Seite wird die elektrolytische Materialabscheidung betrachtet, welche ein Urform-Verfahren darstellt, d.h. die gewünschte Struktur wird mittels einer Form aus einem wässrigen Elektrolyten abgeschieden. Andererseits kommt das elektrochemische Abtragen (Electrochemical Machining, ECM) zum Einsatz, ein Verfahren bei dem durch elektrochemische Auflösung von Metallen die gewünschte Form in ein Werkstück eingebracht wird.

Beide Verfahren bieten die Möglichkeit Werkstoffe und Geometrien herzustellen bzw. zu bearbeiten, die mit konventionellen Verfahren nicht möglich

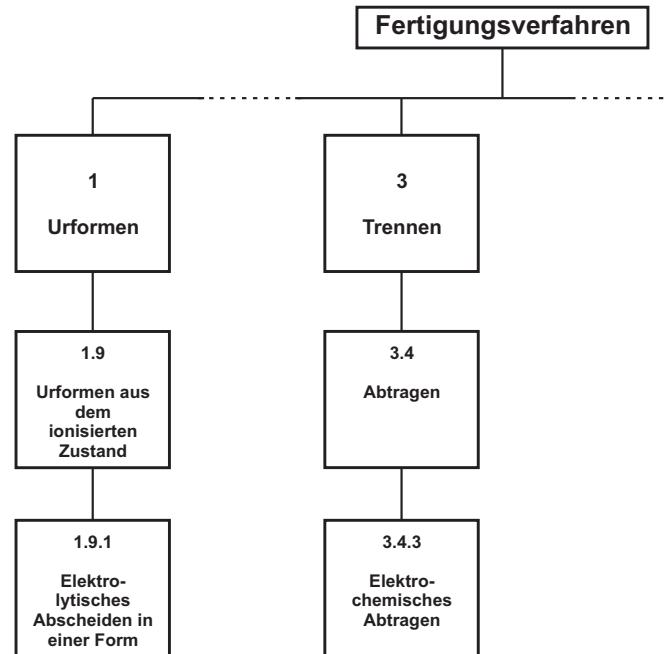


Abbildung 1.1: Einteilung der Fertigungsverfahren nach DIN 8580:2003-09

wären. Dadurch sind Materialeinsparungen bzw. Einsparungen in der Bearbeitungszeit möglich und es wird auf diese Weise eine ressourcenschonende, kostengünstige Fertigung gewährleistet.

Die Herstellung von Bauteilen erfordert die Anwendung der unterschiedlichsten Fertigungsverfahren. Einen sehr guten Überblick bietet hier die DIN 8580:2003-09 [1], die eine Einteilung der Fertigungsverfahren vornimmt. Da in dieser Arbeit auf die Herstellung von dreidimensionalen Strukturen mittels elektrochemischer Methoden eingegangen wird, soll zunächst eine kurze Einordnung der genutzten Fertigungsverfahren erfolgen.

Die Norm unterteilt die Fertigungsverfahren gemäß ihrer Merkmale in unterschiedliche Hauptgruppen, die durch Untergruppen weiter spezifiziert werden. Abbildung 1.1 zeigt den für diese Dissertation relevanten Ausschnitt der Einteilung.

Die Elektrochemie bietet zwei unterschiedliche Herangehensweisen an die Formgebung. Es ist möglich eine gewünschte Struktur galvanisch aufzubauen, wie es der Gruppe 1.9.1 „Elektrolytisches Abscheiden in einer Form“ entspricht. Außerdem kann auch ein bereits vorhandenes metallisches Werkstück

elektrochemisch bearbeitet werden und durch Abtragung in die entsprechende Form gebracht werden (Gruppe 3.4.3 „Elektrochemisches Abtragen“). Beide Herangehensweisen wurden in dieser Arbeit untersucht. So wurden dickwandige Nickelbauteile galvanisch aus einem wässrigen Elektrolyten abgeschieden. Weiterhin wurden sogenannte „innovative Materialien“ (z.B. Leichtbau-Titanlegierungen) mittels elektrochemischem Abtragen bearbeitet. In einem dritten Schritt wurden beide Verfahren kombiniert, um so eine kostengünstige Alternative zur Werkzeugherstellung für das elektrochemische Abtragen zu erreichen.

Analog zu den beiden Herangehensweisen und den unterschiedlichen Fertigungsverfahren kann die Zielsetzung der Arbeit auch zweigeteilt betrachtet werden. Eine Problemstellung betrifft die geringen Wandstärken im Bereich von galvanogeformten Nuten. Sie sind die kritischen Stellen für ein Bauteilversagen bei sogenannten Slush-Formen, wie sie in der Zulieferindustrie für den Automobilbau zum Einsatz kommen [2]. Durch eine lokale Erhöhung der Wandstärke an kritischen Stellen kann global die Wandstärke reduziert werden. Gerade im Hinblick auf den späteren Anwendungszweck als Slush-Form, die im Prozess zyklisch erhitzt und abgekühlt werden muss, ist eine Reduktion der aufzuheizenden Masse ein nicht zu vernachlässigender Aspekt für Energieeinsparungen und führt so direkt zu massiven Kostensenkungen. Ein neuartiger Ansatz, um speziell dieses Problem zu lösen, ist die Überlagerung von magnetischen Feldern an den kritischen Bauteilpositionen. Neben der verbesserten Abscheiderate können damit auch lokal die mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden.

Ein weiteres Arbeitsgebiet ist die Werkstoffstrukturierung durch elektrochemisches Abtragen. Die Grundlagen sind dazu bereits in der Literatur zu finden [3–5]. Hierbei wird im Gegensatz zum Galvanoforming kein Material aufgebaut, sondern Material abgetragen. Der Fokus der Arbeit liegt insbesondere auf Titan und seinen Legierungen, das einige Besonderheiten im Abtragprozess zeigt [6]. Durch ihre herausragenden mechanischen Eigenschaften, wie geringes Gewicht bei gleichzeitig hoher Festigkeit, empfiehlt sich diese Werkstoffgruppe sehr gut für Leichtbauanwendungen [7–9]. Darüber hinaus ergibt sich durch die ausgesprochen gute Biokompatibilität ein breites Anwendungsfeld in der Medizintechnik [10–13].

Leider bringen diese Eigenschaften auch Nachteile mit sich. Sie zeigen sich vor allem im Bearbeitungsprozess. Mit konventionellen Prozessen, wie Bohren, Drehen, Schleifen oder Fräsen lassen sich die Werkstoffe nur sehr schwer bearbeiten [14]. Der daraus resultierende hohe Kostenfaktor hemmt den Einsatz dieser Werkstoffe. Die elektrochemische Metallabtragung kann hier Abhilfe schaffen. Die mechanischen Eigenschaften sind beim betrachteten Trennpro-

zess (ECM) vernachlässigbar. Es kommt nur auf die elektrochemischen Eigenschaften an. Sie wurden in dieser Arbeit tiefgehend untersucht und bilden somit die Grundlage für eine industrielle Bearbeitung der Titanlegierungen mittels ECM.

Im Laufe der Untersuchungen zu den zuvor genannten Punkten wurde eine Kombination der Techniken beider Fertigungsverfahren bei der Herstellung von Werkzeugen für den ECM Prozess ins Auge gefasst, da die Werkzeugherstellung immer noch ein sehr großes Problem darstellt. Besonders im Bereich der Mikrostrukturierung stößt man mit konventionellen Verfahren sehr schnell an die Grenzen des Machbaren. Aktuell sind in der Serienfertigung etwa $100\text{ }\mu\text{m}$ Strukturgröße mittels Bohren und Fräsen erreichbar. Daher war ein weiteres Ziel der Arbeit mittels elektrolytischer Abscheidung hergestellte Mikrostrukturen als Werkzeug für einen ECM Prozess zu nutzen. Durch einen sehr ressourcenschonenden Materialeinsatz bei der endformnahen Herstellung der Werkzeuge lassen sich so kostengünstig Werkzeuge für ECM Anwendungen herstellen. Die Arbeit sollte erstmals die Machbarkeit der neuen und innovativen Prozesskette aufzeigen und erste Grundlagen für weitere Forschungsarbeiten schaffen.

Um dieses Ziel zu erreichen wurde mit Experten auf dem Gebiet der Mikrosystemtechnik kooperiert, um somit von den Erfahrungen bei der Fotolithografie, während der komplexen Methodenentwicklung, profitieren zu können.

Elektrochemische Metallabscheidung

Die elektrochemische Metallabscheidung ist kein Verfahren der Neuzeit. Ihre Anfänge reichen bis in die Antike zurück. Unter Historikern besteht ein andauernder Diskurs, ob die sogenannte Bagdad-Batterie als Spannungsquelle zum galvanischen Vergolden genutzt wurde [15,16]. In der Tat konnten durch Funde in Pharaonengräbern elektrolytisch abgeschiedene Goldschichten auf Gegenständen nachgewiesen werden [17]. Man kann also davon ausgehen, dass die galvanische Metallabscheidung schon mindestens 4000 Jahre bekannt ist. Im späten 18. Jahrhundert wurde die Elektrochemie dann durch die Arbeiten von Galvani und Volta rasant weiterentwickelt. 1805 gelang es Luigi Valentino Brugnatelli erstmals auf galvanischem Weg glatte Schichten herzustellen [18]. Er gilt damit als Erfinder der Galvanik. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wurde bereits Mitte des 19. Jahrhunderts durch Moritz Hermann von Jacobi die Idee entwickelt die galvanische Abscheidung zur Herstellung von Metallstrukturen zu nutzen [19]. Neben der Abscheidung dünner metallischer Überzüge ergab sich nun die Möglichkeit große, detailreiche metallische Strukturen herzustellen. Dies führte im Laufe der Zeit zu den unterschiedlichsten Anwendungsmöglichkeiten, die Anfangs vor allem in der Kunst und Bildhauerei genutzt wurden [17].

So bekamen Eugène Théodore Noualhier und Jean Baptiste Prevost bereits 1857 ein Patent zugesprochen, bei dem ein Verfahren zur Galvanisierung

menschlicher Leichen beschrieben wird, um damit auf einfachem Weg Skulpturen und Statuen herzustellen [20]. Auch wenn sich solche Anwendungen glücklicherweise nicht durchsetzen konnten, gewann die Galvanik im Laufe des letzten Jahrhunderts immer mehr an Bedeutung.

Heute werden mittels galvanischer Abscheidung verschiedene Funktionen erfüllt. Neben der Herstellung von dünnen funktionellen Metallschichten im Korrosionsschutz [21], der Herstellung von Katalysatoren für die Brennstoffzellentechnologie [22] werden mittels Galvanoforming auch dickwandige Bauteile und Strukturen hergestellt. Beispiele hierfür sind Teile von Sonnenkollektoren, Fresnellinsen oder Werkzeugformen im Automobilbau [23–27].

Um die Herstellung der oben genannten Strukturen zu ermöglichen, werden unterschiedliche Grundformen genutzt, auf denen dann die Abscheidung stattfindet. Sie müssen allesamt elektrisch leitfähig sein. Um eine hinreichend hohe Leitfähigkeit zu erreichen kann man beispielsweise auf folgende, gebräuchliche Verfahren zurückgreifen [28]:

- Bestäuben mit Graphitpulver
- Besputtern mit Metallen
- Aufdampfen von Metallen
- Auftragen von Lacken mit leitfähigen Pigmenten (z.B. Silberleitlack)
- „Electroless plating“: Abscheiden von Metallschichten mit Reduktionsverfahren (z.B. Silber, Kupfer)
- Einbrennen leitfähiger Pigmente in Glas

Eine weitere übliche Anforderung bei der Galvanoformung stellt das Ablösen der abgeschiedenen Schicht von der Grundform dar. Die folgende Aufzählung gibt einen Überblick über Möglichkeiten, die in der Literatur erwähnt werden [28]:

- Aufbringen einer Trennschicht (z.B. Eintauchen in eine Lösung aus Kaliumbichromat)
- Abtrennen der abgeschiedenen Schicht durch Verformen der Grundform

- Herausschmelzen der Grundform (Erfordert eine Grundform aus einem Material mit niedrigerer Schmelztemperatur als das abgeschiedene Metall, wie z.B. Wachs oder Wood'sches Metall.)
- Verbrennen der Kunststoff-Grundformen
- Herauslösen der Grundform mit einem Lösungsmittel oder einer Säure

Von besonderem Interesse sind mittels Galvanoformung hergestellte dreidimensionale, dickwandige Strukturen. Durch die Überlagerung eines Magnetfeldes sollen lokal die Abscheideraten erhöht werden und damit z.B. eine bessere Nutauffüllung erreicht werden.

Für die Herstellung der Strukturen in der vorliegenden Arbeit wurde sowohl die elektrische Leitfähigkeit der Grundform, hier Badmodell genannt, als auch die Trennschicht mit Hilfe eines leitfähigen Lackes mit Silberpigmenten realisiert. So konnte auf einem Epoxidharz Nickel abgeschieden werden und die abgeschiedene Nickelschicht ließ sich ohne Probleme vom Badmodell trennen.

2.1 Grundlagen der elektrochemischen Abscheidung

2.1.1 Allgemeine Grundlagen

Bei der elektrochemischen Metallabscheidung wird durch das Anlegen eines externen Stromes die Reduktion von Metallionen aus einem meist wässrigen Elektrolyten ermöglicht. Allgemein lässt sich der Prozess mit Hilfe der folgenden Reaktionsgleichung beschreiben:



Die abzuscheidende metallische Schicht wird dabei durch Elektrokristallisation gebildet. Hydratisierte Metallkationen werden zur negativ polarisierten

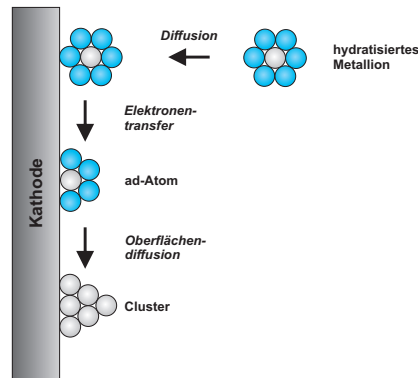


Abbildung 2.1: Teilschritte der Metallabscheidung auf einem Substrat

Kathode transportiert und dort zu elementarem Metall reduziert. Die einzelnen, während des Abscheideprozesses ablaufenden Schritte sind in Abbildung 2.1 dargestellt [29]:

1. Diffusion hydratisierter Metallionen zur Kathodenoberfläche
2. Elektronentransfer
3. ad-Atombildung mit teilweisem oder komplettem Abstreifen der Hydrathülle
4. Oberflächendiffusion der ad-Atome
5. Nukleation und Keimbildung auf der Kathodenoberfläche
6. Einbau weiterer ad-Atome ins Kristallgitter
7. Ausbildung der kristallographischen und morphologischen Eigenschaften der Schicht

Dabei ist zu beachten, dass die Oberflächendiffusion von ad-Atomen, also auf der Oberfläche adsorbierte Atome, nicht zwingend notwendig ist. Es ist ebenfalls möglich, dass die Metallionen direkt aus dem Elektrolyten heraus an einen festen Platz im Metallgitter gelangen. Mögliche Stellen hierfür sind z.B. Ecken, Kinken, Stufen oder Versetzungen. Der Transport der Metallkationen im Elektrolyten kann auf drei Arten erfolgen: Im Bulk-Elektrolyten durch Konvektion und Migration, innerhalb der Nernstschen Diffusionsschicht durch Diffusion.

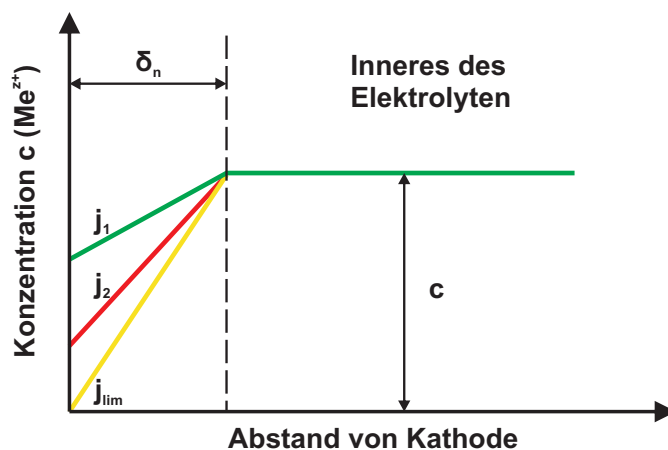


Abbildung 2.2: Konzentrationsprofil der Metallionen bei einer Gleichstromabscheidung

Die Elektrokristallisation, die für die Schichtbildung verantwortlich ist, kann auf unterschiedliche Weise beeinflusst werden und damit auch die Materialeigenschaften der abgeschiedenen Schicht. Sehr häufig werden hierzu organische Additive verwendet, die dem Elektrolyten zugegeben werden [30–33]. Mit ihrer Hilfe kann beispielsweise die Kristallitgröße oder der Anteil innerer Spannungen variiert werden [34].

Ein typisches Konzentrationsprofil für den Bereich vor der Kathode ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Im Inneren des Elektrolyten, oft auch Bulk-Elektrolyt genannt, hat man eine homogene Konzentration an Metallionen c_∞ . Direkt an der Elektrode stellt sich ein Gleichgewicht zwischen abgeschiedenen und aus dem Bulk-Elektrolyten nachtransportierten Ionen ein. Im Bereich dazwischen, der Nernstschen Diffusionsschicht, liegt ein lineares Konzentrationsgefälle vor. Die Grenzstromdichte j_{lim} ist die Stromdichte, bei der gerade so viele Ionen durch Diffusion nachgeliefert werden können, wie bei der Abscheidung in das Metallgitter eingebaut werden. Eine Erhöhung der Stromdichte bringt keine weitere Erhöhung der Abscheiderate mehr.

Je steiler die Kurve im Bereich der Nernstschen Diffusionsschicht ausgeprägt ist, desto höher ist auch die jeweilige Abscheiderate. Erreichen kann man dies z.B. durch eine Reduzierung der Diffusionsschichtdicke.

2.1.2 Magnetfeldeinfluss auf die Elektrodeposition

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, wirken unterschiedliche Triebkräfte auf die Metallionen während des Abscheidungsprozesses:

- Migration
- Konvektion
- Diffusion

Wird dem Prozess ein magnetisches Feld überlagert, so ergeben sich weitere resultierende Kräfte, die betrachtet werden müssen [35]:

- Paramagnetische Gradientkraft
- Feldgradientkraft
- Lorentzkraft

Die zusätzlichen Kräfte können dazu genutzt werden lokal die Abscheidung zu verbessern. Die beiden erstgenannten Kräfte hängen direkt mit den magnetischen Eigenschaften des abzuscheidenden Metalls zusammen. Wichtige Parameter sind in diesem Zusammenhang die molare Suszeptibilität χ_m und die magnetische Feldkonstante μ_0 . Darüber hinaus spielen die Ionenkonzentration c und das magnetische Feld \mathbf{B} eine sehr wichtige Rolle.

Im Folgenden sollen die einzelnen Kräfte etwas detaillierter betrachtet werden. Zunächst wird die paramagnetische Gradientkraft \mathbf{F}_P genauer betrachtet.

$$\mathbf{F}_P = \frac{\chi_m \mathbf{B}^2 \nabla c}{2\mu_0} \quad (2.2)$$

Durch einen Gradienten in der Konzentration paramagnetischer Ionen (z.B. Ni^{2+} Ionen) wird eine Kraft auf die Ionen ausgeübt. Sie werden zur Elektrode gelenkt.

Allerdings tritt die Kraft nicht bei allen Abscheidungen im Magnetfeld auf. In der Arbeit von Coey et al. konnte gezeigt werden, dass sie nur bei ferromagnetischen Feststoffen und Ferrofluiden berücksichtigt werden muss [36].

In allen anderen Fällen ist sie vernachlässigbar klein und muss im Fall der galvanischen Abscheidung von Nickel nicht berücksichtigt werden.

Hingegen hat die zweite genannte Kraft einen großen Einfluss auf die Abscheidung von Nickel im Magnetfeld. Für die Feldgradientkraft \mathbf{F}_B konnten verschiedenen Autoren einen Einfluss des Gradienten im Magnetfeld auf die Abscheidung von Ionen nachweisen [37–40].

$$\mathbf{F}_B = \frac{\chi_m c \mathbf{B} \nabla \mathbf{B}}{\mu_0} \quad (2.3)$$

Die für die Kraft verantwortlichen Gradienten im Magnetfeld resultieren z.B. aus voneinander verschiedenen Materialien im Bereich der Kathode oder kommen in den Randgebieten der magnetischen Pole vor. Der Gradient übt eine Kraft auf die Ionen vor der Kathode aus. In Abhängigkeit ihrer magnetischen Eigenschaften können die Ionen dabei entweder angezogen oder abgestoßen werden.

Die dritte Kraft ist die Lorentzkraft \mathbf{F}_L . Sie dürfte die bekannteste sein und ist im Gegensatz zu den zuvor genannten Kräften unabhängig von den magnetischen Eigenschaften der Ionen und der Kathode [39].

$$\mathbf{F}_L = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.4)$$

Die Lorentzkraft wirkt auf alle bewegten Ladungsträger in einem Magnetfeld, sobald das elektrische und das magnetische Feld nicht parallel sind. Durch sie werden die bewegten Ladungsträger, im Fall der galvanischen Abscheidung die Ionen, auf ihrer Bahn abgelenkt. Global betrachtet kann dieser Effekt im Elektrolyten zu einer Rührung führen, was in der Literatur als Magneto-Hydrodynamischer-Effekt (MHD Effekt) beschrieben wird [41–43].

Man kann in zwei unterschiedliche Effekte unterteilen, die in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt sind. Sie unterscheiden sich im Maßstab, auf dem sie jeweils wirken. Beim sogenannten makro-MHD Effekt liegen das elektrische und das magnetische Feld nicht parallel zueinander. Dadurch kommt es zu einer globalen Rührung des gesamten Elektrolyten und die in Abbildung 2.2 gezeigte Diffusionsschicht wird reduziert und der Massentransport gesteigert [45]. Die Abscheiderate kann somit gesteigert werden. Es existiert daneben der mikro-MHD Effekt, bei dem ein global gesehen paralleles Magnetfeld an Störstellen auf der Mikroskala (z.B. Oberflächenrauigkeit, geometrische Störungen) nicht mehr parallel zum elektrischen Feld verläuft und damit die Ionen durch die Lorentzkraft abgelenkt werden [44]. Während global keine

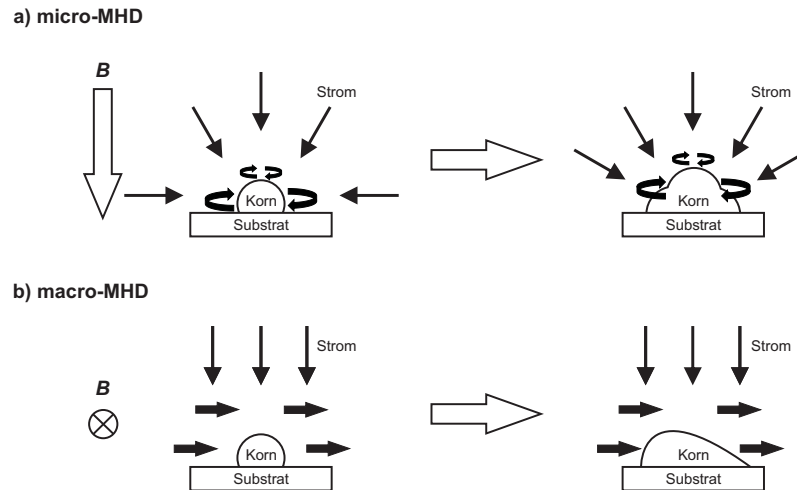


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des mikro- und makro-MHD-Effektes [44]

Rührung induziert wird, stellt sie sich lokal an Störstellen auf der Mikroebene ein.

Neben dem Einfluss auf den Massetransport während der Abscheidung kann ein überlagertes Magnetfeld auch die Oberflächenmorphologie der Abscheidung beeinflussen. Je stärker das überlagerte Magnetfeld ist, desto glatter werden die abgeschiedenen Oberflächen [46, 47]. Darüber hinaus wird auch die Stromeffizienz während der Abscheidung durch ein überlagertes Magnetfeld beeinflusst. Bund et al. konnten zeigen, dass mit steigendem Magnetfeld auch ein Anstieg der Stromeffizienz zu verzeichnen ist [48]. Als Grund geben sie an, dass die Wasserstoffbildungsreaktion massetransport-kontrolliert ist und die Abscheidereaktion von Nickel gemischt kontrolliert. Durch das überlagerte Magnetfeld wird das Abscheidopotential für Nickel reduziert. Es kann mehr Nickel abgeschieden werden. Die Wasserstoffreduktion hingegen ist rein massetransport-kontrolliert und steigt durch ein negativeres Potential nicht an. Sie wird nur leicht durch den besseren Protonentransport zur Kathode durch die induzierte Rührung gesteigert. Das Magnetfeld steigert hauptsächlich die Abscheiderate für das Metall.

Durch das Überlagern eines Magnetfelds bei der galvanischen Abscheidung von Nickel ergibt sich die Möglichkeit lokal die Abscheideraten zu steigern. Dies ist insbesondere dadurch möglich, dass die Magnetfelder kurzreichwei-

tig sind und nur in unmittelbarer Nähe zum eingebrachten Magneten eine Wirkung entfalten.

2.2 Experimenteller Aufbau

Die Untersuchungen zur Werkstoffstrukturierung mittels elektrochemischer Metallabscheidung wurden in zwei unterschiedlichen Experimenten durchgeführt. Die Grundlagenexperimente zur Wirkung eines überlagerten Magnetfeldes auf die Abscheidung wurden im homogenen Feld eines Elektromagneten realisiert. Weiterhin wurde sehr anwendungsnah eine Verbesserung der Nutauffüllung an einer Testgeometrie mittels eingebrachter Permanentmagnete untersucht. Jedes Experiment verfügt über einen eigenen Aufbau, der sich wesentlich vom anderen Versuchsaufbau unterscheidet. Die folgenden Abschnitte sollen einen kurzen Überblick über die verwendeten Versuchsaufbauten geben.

2.2.1 Abscheidung im Elektromagneten

Um den Einfluss eines überlagerten Magnetfeldes auf die Nickelabscheidung zu überprüfen, bietet es sich an einen Elektromagneten zu nutzen, der es ermöglicht ein homogenes Magnetfeld sehr genau einzustellen. Im Gegensatz zu Permanentmagneten lässt sich mit ihm das Magnetfeld variieren und auf den gewünschten Wert über eine Anpassung des Stromes einstellen.

Hierdurch können Materialparameter, wie z.B. das Korrosionspotential bei variierenden Magnetfeldern von 0 bis 1,25 Tesla, bestimmt werden. Der schematische Versuchsaufbau mit einer Dreielektrodenschaltung ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Arbeitselektrode ist dabei so unter der ringförmigen Gegenelektrode angebracht, dass die elektrischen Feldlinien weitgehend senkrecht zu den magnetischen Feldlinien stehen. Direkt vor der Arbeitselektrode ist eine Silber-Silberchlorid Bezugselektrode angeordnet.

Beim genutzten Versuchsaufbau wird die Arbeitselektrode von unten an das Elektrolytgefäß angepresst. Eine Silikondichtung verhindert ein Auslaufen des Elektrolyten. Die Messfläche ist durch den Durchmesser der Bohrung im Elektrolytbehälter bestimmt und beträgt 1 cm^2 . Eine solche Anordnung

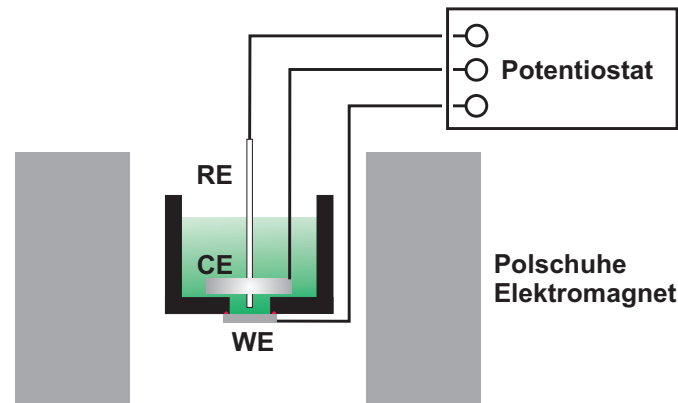


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Abscheidezelle im Elektromagneten mit Arbeitselektrode (WE), Ringelektrode (CE) und Bezugselektrode (RE)

ermöglicht auch bei unterschiedlichen Abmessungen der Arbeitselektrode eine gleichbleibende Messfläche und damit eine bessere Vergleichbarkeit bei mehreren Proben. Die Versuchsführung wird mittels eines rechnergestützten Potentiostaten durchgeführt.

Durch die Nutzung eines Elektromagneten lassen sich über einen sehr großen Bereich homogene Magnetfelder mit hoher Genauigkeit stufenlos einstellen. Das Magnetfeld ist proportional zum Strom, der durch die Spulen des Elektromagneten fließt. Das Magnetfeld kann somit durch eine Variation des Stromes variiert werden. Mit Hilfe einer Hall-Sonde lässt es sich sehr genau bestimmen.

2.2.2 Abscheidung auf Badmodellen

Zur Abscheidung auf dreidimensionalen Testgeometrien, mit deren Hilfe die Nutauffüllung untersucht werden soll, kommen galvanische Bäder im Labormaßstab zur Anwendung. Hierbei handelt es sich standardmäßig um Bäder mit einem Volumen von ca. 4,5 L, in die wie in Abbildung 2.5 schematisch

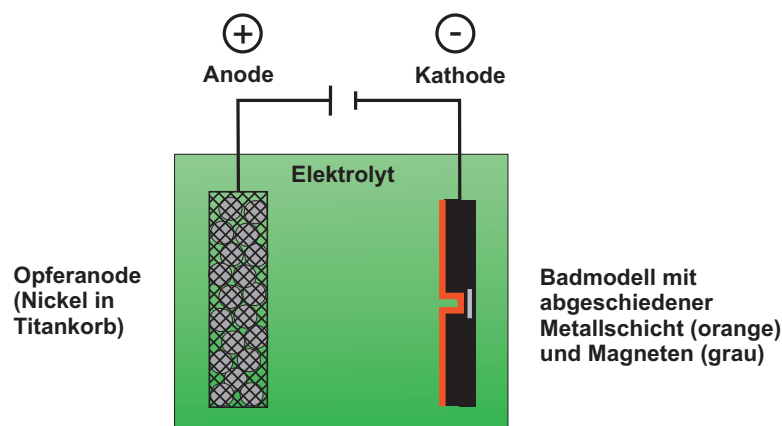


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Galvanik-Anlage zur Abscheidung auf Badmodellen

dargestellt, das Badmodell eingehängt wird. Die Gegenelektrode besteht aus einem Titankorb mit eingelegten Nickel-Kugeln (Opferanode). Darüber hinaus wird die Badtemperatur bei ständiger Rührung und Filtration konstant gehalten. Zur Abscheidung größerer Bauteile kann das Bad entsprechend skaliert werden. Ein Beispiel sind reale Nutgeometrien, wie sie im Automobilbau im Bereich von Instrumententafeln Anwendung finden [25]. Das Magnetfeld wird hier durch Neodym-Eisen-Bor Permanentmagnete erzeugt, die bei der Herstellung der Badmodelle hinter dem Nutbereich eingegossen werden. Die Magnetfeldstärke und -orientierung lässt sich durch die Verwendung von Magneten unterschiedlicher Größe und Stärke und einer Variation des Abstandes von der Nut einstellen. Der Ablauf des Badmodellbaus ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Er erfolgt sukzessive über mehrere Schritte:

Zunächst muss eine Geometrie vorhanden sein, die später im Galvanikprozess abgeformt werden soll. Sie wird in einem ersten Schritt mittels Silikon abgegossen und es wird ein Silikonmodell hergestellt. Das Modell ist der Ausgangspunkt für alle weiteren Schritte. In einem zweiten Schritt wird auf das Silikonmodell eine dünne Schicht eines Kunstharzes aufgebracht. Nachdem das Kunstharz etwas angetrocknet ist, wird der Schritt dreimal wiederholt, bevor schließlich die NdFeB-Permanentmagnete hinter dem Badmodell platziert werden können. Hier hat es sich als zweckmäßig erwiesen die Permanentmagnete zuvor in Silikon einzugießen. Damit kann ein gegeneinander Verschieben der einzelnen Magnete verhindert werden und die Positionierung gelingt einfacher.

Daran anschließend muss ein Hinterbau für das Badmodell hergestellt wer-

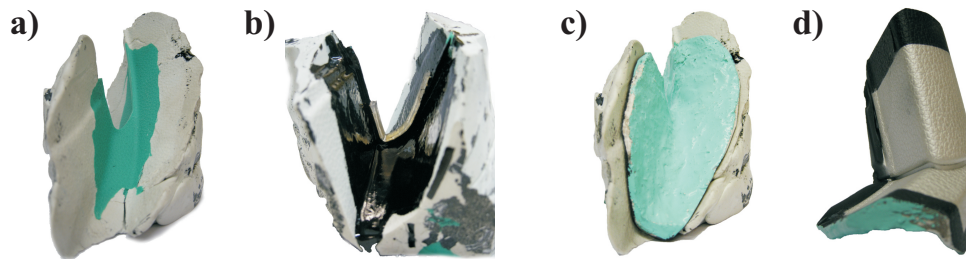


Abbildung 2.6: Herstellung eines Badmodells zur Nickelabscheidung

- a) Silikonform der abzuschheidenden Geometrie
- b) Kunstharzschicht mit aufgetragenen Permanentmagneten
- c) Badmodell mit fertigem Hinterbau
- d) fertiges Badmodell mit Silberleitlack Schicht

den. Die bislang aufgetragene Kunstharzschicht ist noch sehr dünn und brüchig. Eine Weiterbenutzung ist so nicht möglich. Daher wird nun ein kompakter Hinterbau aus einem Glasfaser-Kunstharzgemisch hinter die bestehenden Schichten aufgebracht. Nach dem etwa eintägigen Aushärten liefert der Verbund die benötigte mechanische Stabilität des gesamten Badmodells. Um die Abscheidung auf einer Form zu ermöglichen, muss sie elektrisch leitfähig sein. Im letzten Schritt der Badmodellherstellung wird daher mittels eines Airbrush-Verfahrens eine dünne Schicht aus Silberleitlack flächig aufgesprüht. Auf dieser leitfähigen Schicht kann nun die Metallabscheidung beginnen. Sie dient gleichzeitig als Trennschicht, damit die Nickelschicht nach dem Abscheideprozess problemlos vom Badmodell getrennt werden kann. Nachdem ein solches Badmodell kontaktiert und mit Blenden versehen wurde, kann es schließlich in einer Galvanik-Anlage beschichtet werden. Typische Stromdichten liegen im Bereich von $20 - 50 \text{ mA/cm}^2$.

Elektrochemisches Abtragen

3.1 Technische Bedeutung

Bedingt durch den technologischen Fortschritt und die damit einhergehende Miniaturisierung und die Anwendung von Leichtbaukonzepten stoßen konventionelle Fertigungsverfahren immer häufiger an ihre Grenzen. Daher wurden schon früh neue Fertigungsverfahren entwickelt, die an die veränderten Bedingungen angepasst sind. Ein Beispiel solcher Fertigungsverfahren ist die elektrochemische Metallabtragung. Sie ermöglicht es in sehr harten und zähen Werkstoffen selbst kleinste Strukturen einzubringen. Die Palette an bearbeitbaren Materialien reicht von Metallen [49–51] über Silizium [52, 53] bis hin zu Kompositen [54, 55].

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau und die Elektrodenreaktionen beim elektrochemischen Abtragen. Zwei elektrisch leitfähige Elektroden stehen sich in einem geringem Abstand von einigen zehn Mikrometern gegenüber. Durch den Spalt zwischen den beiden Elektroden wird mit hoher Geschwindigkeit ein konzentrierter Salzelektrolyt gepumpt. Meist besteht er aus in Wasser gelöstem Natriumnitrat oder Natriumchlorid. Neben den Abtragsprodukten der Metallauflösung werden mit ihm auch die Prozesswärme und entstehende Gase abgeführt. Das Werkzeug (Kathode) überträgt während

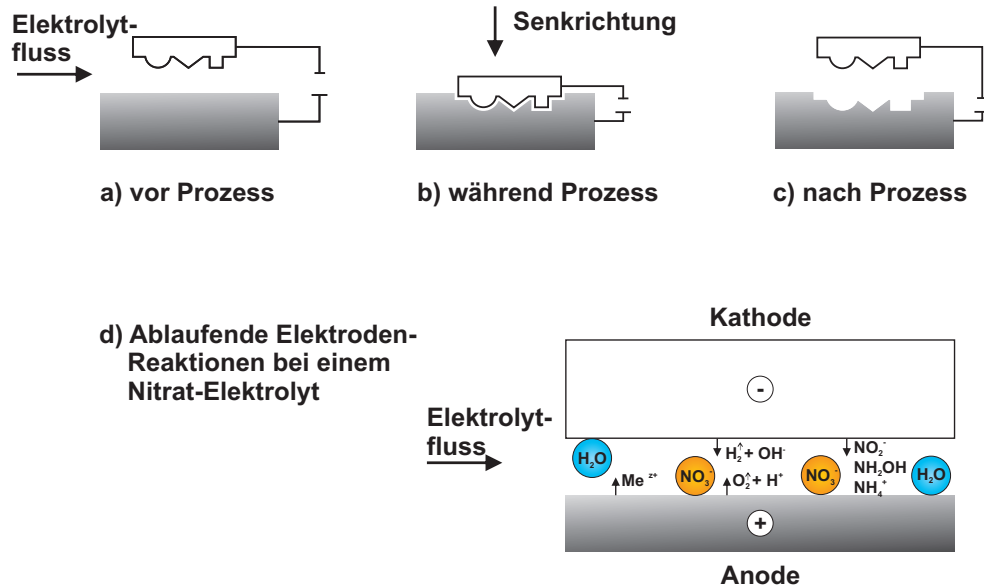


Abbildung 3.1: Schematischer Ablauf des ECM-Prozess [56]

des Prozesses seine Negativ-Form auf das Werkstück (Anode).

Mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes [57] lässt sich die Abtragsgeschwindigkeit v bei gegebener Stromdichte j in mm/min bestimmen:

$$v = \frac{M}{\rho \cdot z \cdot F} \cdot j \quad (3.1)$$

Dabei ist M die molare Masse des abgetragenen Metalls, z seine Ladungszahl und F die Faraday Konstante.

Typische Kenngrößen einer industriellen ECM Anlage (Abbildung 3.2) sind in Tabelle 3.1 zu finden. Nutzt man Gleichung 3.1, so lassen sich für Eisen rechnerisch etwa 2 mm Abtrag pro Minute erreichen [58].

Noch präzisere Abformungen lassen sich durch eine Weiterentwicklung des Verfahrens, dem sogenannten Pulse Electrochemical Machining (PECM), erreichen. Man nutzt hierbei die Tatsache aus, dass die maximale Detailgenauigkeit des ECM-Prozesses im Bereich der Elektrolytspaltbreite liegt. Reduziert man die Spaltbreite, so können bessere Genauigkeiten erzielt werden. Die kleinstmöglichen Strukturen, die sich unter optimalen Bedingungen herstellen lassen, werden derzeit mit etwa 20 nm abgeschätzt [59]. Real liegen



Abbildung 3.2: Kommerziell erhältliche Anlage: PEMCenter 8000

Parameter	Kenngroße
Stromdichte j	25 – 100 mA/cm ²
Spannung U	7 – 15 V
Arbeitsspalt	minimal $\approx 5 \mu\text{m}$
Elektrolyt	Salzlösung (NaCl, NaNO ₃)

Tabelle 3.1: Prozesskenngroßen bei einer industriellen ECM Anwendung [56]

sie aber mindestens eine Größenordnung höher. Da aber durch eine konstant geringe Spaltbreite ein Abtransport der Auflösungprodukte und der entstehenden Gase nur sehr schwer möglich wäre, wird bei dieser Weiterentwicklung mit einer variablen Spaltbreite gearbeitet. Die Gegenelektrode (Werkzeug) wird dazu sinusförmig auf und ab bewegt. Die Vorteile des breiten Spalts beim Elektrolytfluss und der kleinen Spaltbreiten bei der Fertigungsgenauig-

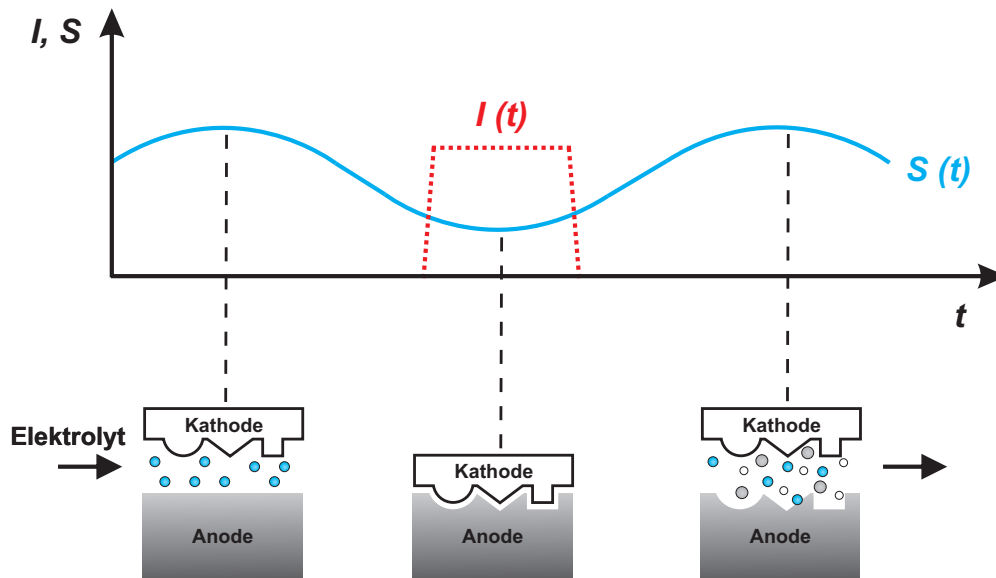


Abbildung 3.3: Schematischer Ablauf des PECM-Prozesses [56]

keit werden miteinander kombiniert. Am unteren Wendepunkt der Elektrode wird jeweils ein kurzer Strompuls angelegt [3, 60]. In Abbildung 3.3 werden die einzelnen Prozessschritte im Detail dargestellt.

Zu Beginn des Prozesses hat man einen sehr großen Spalt zwischen Werkzeug und Werkstück. Durch diesen Spalt wird typischerweise kontinuierlich Elektrolyt mit einem Druck von 1 – 10 bar gepumpt. Durch die überlagerte Sinusschwingung $S(t)$ wird mit fortschreitender Zeit die Spaltbreite immer geringer. Kurz vor dem unteren Wendepunkt wird auf das Werkzeug ein kathodischer Strompuls $I(t)$ gegeben. Dadurch werden Metallionen aus dem Gitter des Werkstücks anodisch herausgelöst. Im weiteren Verlauf öffnet sich der Arbeitsspalt wieder und entstandene Gase und Reaktionsprodukte können leicht mit dem Elektrolyten weggespült werden.

Im realen Prozess können Schwingungsfrequenzen des Werkzeugs von 50 Hz erreicht werden. Die Pulsdauern betragen etwa 2 Millisekunden. Durch diese sehr kurzen Strompulse ist es auch möglich die Peak-Stromdichte zu erhöhen, während die mittlere Stromdichte auf einem geringeren Niveau verbleibt. Es steht damit ein weiterer Parameter zur Materialbearbeitung zur Verfügung.

3.2 Experimenteller Aufbau

Die Untersuchung des elektrochemischen Abtrags als Methode zur Erzeugung dreidimensionaler Strukturen wurde mit zwei unterschiedlichen Aufbauten durchgeführt. In beiden Fällen handelt es sich um eine Durchflusszelle. Sie wurden ausgewählt, um auch im Labormaßstab Bedingungen zu schaffen, die ansatzweise mit dem realen Prozess vergleichbar sind. Der Elektrolyt fließt durch einen Spalt zwischen Arbeits- und Gegenelektrode und transportiert Abtragsprodukte sowie entstehende Nebenprodukte ab. An der Arbeitselektrode ist zu jeder Zeit unbenutzter Elektrolyt vorhanden. Somit kann jederzeit von gleichen Bedingungen ausgegangen werden.

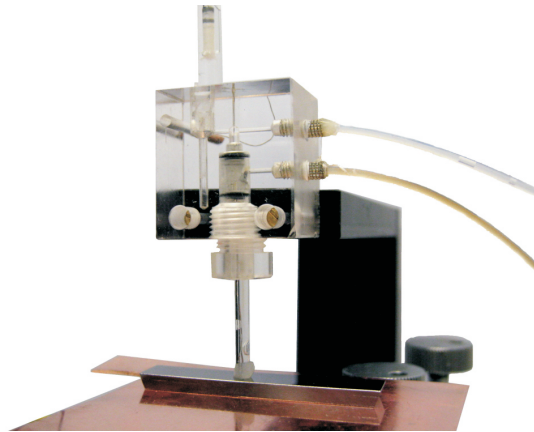
Im Laufe der Arbeit wurden zwei unterschiedliche Durchflusszellen genutzt, die nun im folgenden näher beschrieben werden sollen. Dies wurde nötig, da mit beiden Zellen unterschiedliche Entwicklungsstufen untersucht werden sollen. Die in Abschnitt 3.2.1 beschriebene Mikro-Durchflusszelle dient zur Elektrolytentwicklung und Materialcharakterisierung. Auf Grund der eingesetzten Messtechnik lassen sich mit ihr allerdings nur bedingt reale Prozessparameter darstellen. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Schritt in der Prozessentwicklung zwischengeschaltet. Zwischen den Untersuchungen im Labormaßstab und der Messungen an der PECM Anlage wurde die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Makro-Durchflusszelle gesetzt, die es ermöglicht in fast originalgetreuem Aufbau mit sehr ähnlichen Prozessparametern bereits im Labor die Prozessbedingungen nachzubilden und zu untersuchen.

3.2.1 Mikro-Durchflusszelle

Wie bereits zuvor in Tabelle 3.1 gezeigt, liegen die Stromdichten beim Abtragprozess im Bereich von 25 bis 100 mA/cm². Solche Stromdichten lassen sich mit Potentiostaten für den Laborgebrauch auf großen Flächen nicht oder nur unter sehr hohem Kostenaufwand erzeugen. Meist ist man bei der absoluten Stromstärke auf einen Bereich von wenigen Mikroampere bis hin zu einigen Ampere beschränkt.

Um dennoch Stromdichten erreichen zu können, die annähernd den realen Prozess abbilden können, muss die Reaktionsfläche signifikant reduziert werden. Daher wird auf eine Mikro-Durchflusszelle zurückgegriffen, wie sie

a)



b)

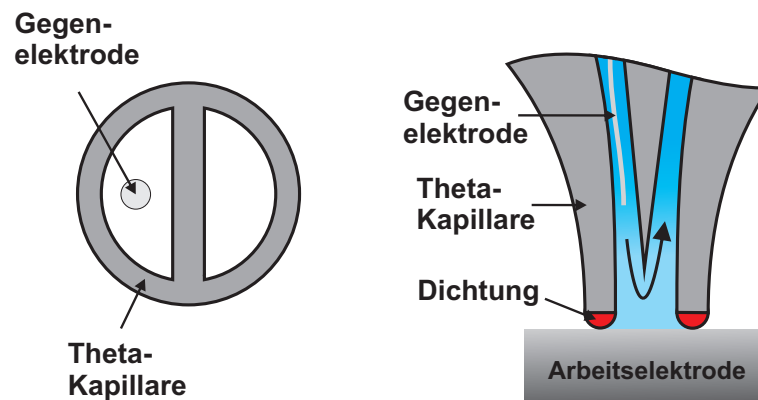


Abbildung 3.4: a) Mikro-Durchflussszelle mit eingebauter Ti90Al6V4 Probe
b) schematische Darstellung der Mikro-Durchflussszelle [61]

von der Arbeitsgruppe Lohrengel in Düsseldorf entwickelt wurde [61,62]. Mit Hilfe einer Theta-Kapillare¹ lässt sich die Fläche sehr stark reduzieren und somit können bei absolut gesehen kleinen Strömen auch hohe Stromdichten erreicht werden. Um Störungen durch externe Felder zu reduzieren, kann die

¹Eine Kapillare mit zwei parallel angeordneten Kanälen, deren Querschnitts an den griechischen Buchstaben Θ erinnert.

Mikro-Durchflussszelle in einem Faradaykäfig betrieben werden.

Durch die Präparation der Mikrokapillare ist es möglich unterschiedlich große Messflächen zu erzeugen. Ein Kapillardurchmesser zwischen 2 mm und etwa 50 μm lässt sich einfach realisieren. Damit wird eine Flexibilität erreicht, die es erlaubt mit dieser Methode nicht nur global über mehrere Körner gemittelt die elektrochemischen Messungen durchzuführen, sondern bei hinreichend großen Körnern auch selektiv einzelne Körner zu vermessen, um z.B. Korrosionseigenschaften in Abhängigkeit der Kornorientierung zu untersuchen.

Zur eigentlichen Messung ist die Kapillare in einen Plexiglashalter eingespannt, der an einem Dreiachstisch befestigt ist. Dadurch lassen sich unterschiedliche Messpunkte sehr genau lokalisieren und die Silikondichtung der Kapillare kann sehr dosiert auf die Probe aufgepresst werden. Der Elektrolyt wird mit Hilfe einer Spritzenpumpe bei Durchflussraten von etwa 2 bis 5 mL pro Minute durch die Kapillare gedrückt.

Durch die Verwendung eines rechnergesteuerten Potentiostaten ist es möglich alle gängigen elektrochemischen Messungen mit der Messzelle durchzuführen. Dazu kann auf der Oberseite des Plexiglashalters eine Bezugselektrode angebracht werden, die mit dem Elektrolytstrom verbunden ist. Dreielektroden-schaltungen lassen sich so ebenfalls verwirklichen.

Nachteilig bei einer solchen Art der Durchflussszelle sind die geringen Mengen an Elektrolyt, die zur Spülung genutzt werden können. Werden zwischen Arbeits- und Gegenelektrode hohe Potentiale angelegt, so zersetzt sich unweigerlich das im Elektrolyten befindliche Wasser. An der Arbeitselektrode kommt es zur Sauerstoffentwicklung, der sich als Gasblase auf ihr absetzen kann. Darüber hinaus wird der an der Kathode gebildete Wasserstoff ebenfalls über die Arbeitselektrode geführt und kann dabei die Oberfläche signifikant reduzieren. In den Messkurven machen sich solche Effekte durch starke Schwankungen in der Stromstärke bemerkbar.

Bei der Verwendung großer Ströme und hoher Potentiale empfiehlt es sich daher die im folgenden Abschnitt beschriebene Makro-Durchflussszelle zu nutzen. Höhere Elektrolytflüsse führen die entwickelten Gase leichter ab und die Oberfläche bleibt über den gesamten Messzeitraum nahezu konstant.

3.2.2 Makro-Durchflussszelle

Als Bindeglied zwischen den reinen Labormessungen in der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Mikro-Durchflussszelle und der Anwendung im realen Prozess

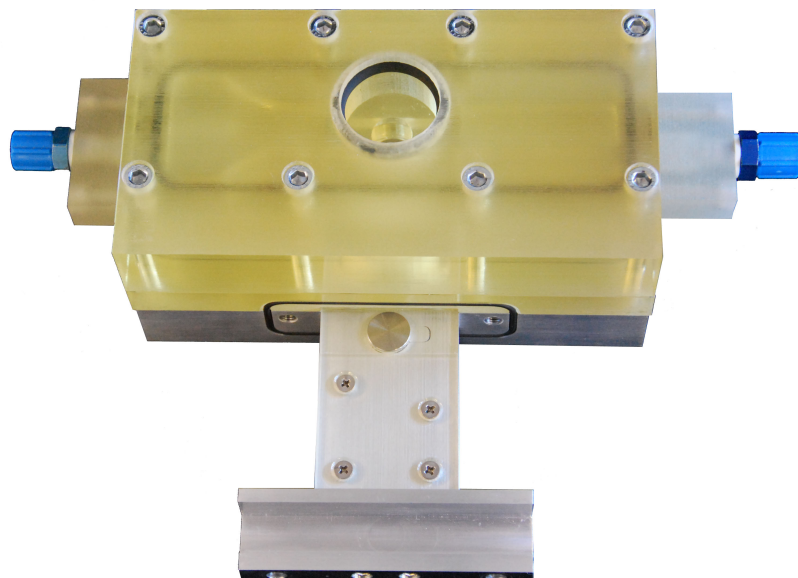


Abbildung 3.5: Makro-Durchflusszelle mit eingebauter Ti90Al6V4 Probe.
Die Gegenelektrode ist noch entfernt.

wurde eine experimenteller Aufbau gewählt, der es ermöglicht unter fast identischen Bedingungen wie in der kommerziell erhältlichen Anlage zu arbeiten. Hierzu wurde eine kommerziell erhältliche Spülkammer für eine PECM-Anlage abgewandelt und als Laborzelle genutzt. Um alle relevanten elektrochemischen Messungen durchführen zu können, wurde eine Software² zur Steuerung eines Potentiostaten entwickelt. Dieser Aufbau ermöglicht es nun typische Untersuchungen wie Cyclovoltammetrie, Chronoamperometrie und Chronopotentiometrie bei Strömen bis zu 50 Ampere und Spannungen bis zu 20 Volt in der Durchflusszelle durchzuführen. Durch die exakte Nachbildung der Geometrie der Spülkammer aus dem Prozess lassen sich die so erhaltenen Ergebnisse leichter auf den realen Prozess übertragen.

Die Zelle ist derart gestaltet, dass die Probe in einem Auszug befestigt und danach in einen Strömungskanal eingeschoben wird. Mit Hilfe einer Membranpumpe kann der zuvor filtrierte Elektrolyt durch das System gepumpt werden. Der kontinuierliche Fluss sorgt für einen Abtransport der Reaktions- und Abtragsprodukte. Im Gegensatz zur Mikro-Durchflusszelle werden an der

²Realisierung in LabVIEW durch Dan Durneata, M.Sc.

Oberfläche der Arbeitselektrode anhaftende Gasblasen bei hohen Potentialen besser abgelöst und fortgespült.

Die austauschbare Gegenelektrode ermöglicht es bei diesem Versuchsaufbau auch Strukturierungen der Probe durchzuführen. Dem einfachen Aufbau geschuldet, gibt es hier aber keine Nachführung der Gegenelektrode, so dass im Laufe des Prozesses der Arbeitsspalt zwischen Gegen- und Arbeitselektrode immer größer wird. Für sehr präzise Strukturierungen ist der Aufbau folglich nicht geeignet.

4

Untersuchungsmethoden

Im Rahmen der Arbeit wurden unterschiedliche Methoden verwendet, um die ablaufenden Prozesse zu charakterisieren. Neben elektrochemischen Untersuchungsmethoden wurde auch auf Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenbeugung und optische Emissionsspektroskopie zurückgegriffen.

In den nun folgenden Abschnitten soll jeweils kurz auf die verwendeten Verfahren eingegangen werden. Für ein besseres Verständnis der erhaltenen Resultate werden die Methoden kurz erläutert.

4.1 Elektrochemische Methoden

4.1.1 Galvanostatische Abscheidung

Die galvanostatische Abscheidung wurde zur Herstellung von Nickelschichten und dreidimensionalen Strukturen mittels Galvanoformung verwendet. Hierzu wurde eine Zweielektrodenschaltung aus einem mit Nickelpellets gefüllten

Titankorb als Opferanode und einem als Kathode geschaltetem Badmodell genutzt. Während der Abscheidung wurde die mittlere Stromdichte konstant geregelt.

Durch die Verwendung eines Funktionsgenerators der Fa. Tabor (WW-5061), der mit einem BOP 20-20M Potentiostaten der Firma Kepco verbunden war, konnte neben einer Gleichstromabscheidung auch eine gepulste Abscheidung realisiert werden. Über einen Badwärmer wurde die Elektrolyttemperatur konstant auf den benötigten Wert eingestellt. Der verwendete Elektrolyt wurde ständig filtriert und mittels mechanischen Rührern bewegt.

4.1.2 Chronopotentiometrie und Chronoamperometrie

Bei der Chronopotentiometrie handelt es sich um eine elektrochemische Analyseverfahren, bei der die Änderung des Potentials über die Zeit aufgezeichnet wird. Hierbei wird ein Sprung des angelegten Stroms von einem Ruhestrom zum Zeitpunkt $t = 0$ zu einem Arbeitsstrom durchgeführt. Die Änderung des Potentials über die Zeit nach diesem Stromsprung wird mit Hilfe einer Dreielektrodenschaltung aufgezeichnet.

Umgekehrt funktioniert die Chronoamperometrie. Hier wird ein Potentialsprung durchgeführt und die Änderung des Stromes über die Zeit betrachtet.

4.1.3 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine quasistationäre elektrochemische Analyseverfahren, mit deren Hilfe Elektrodenreaktionen untersucht werden können. Ihr Spektrum umfasst kinetische Untersuchungen, sowie die Untersuchung von Reaktionsmechanismen und Elektrodenprozessen. Hierzu wird die Änderung des Stromes in Abhängigkeit des Potentials aufgezeichnet. Klassisch besteht der Versuchsaufbau aus einer Dreielektrodenschaltung mit Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode. Um einen sogenannten iR-Abfall¹ zu verhindern [63, 64], muss die Referenzelektrode möglichst nahe an der Arbeitselektrode positioniert werden. Dies kann beispielsweise mit einer Haber-

¹Unter dem iR-Abfall versteht man einen ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Dadurch kann es zu Fehlern in den Resultaten gemessener Potentiale oder Überspannungen kommen.

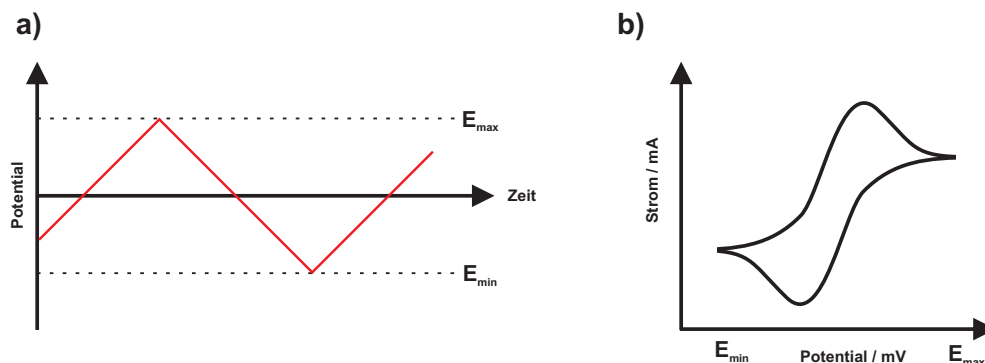


Abbildung 4.1: Schematische Potential-Zeit-Kurve (a) und schematisches Cyclovoltammogramm einer reversiblen Reaktion (b)

Luggin-Kapillare geschehen.

Experimentell wird dabei das Potential mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit dE/dt verändert und die Änderung des Stromes zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen. Das Potential wird von einem Potentialminimum E_{\min} über ein Potentialmaximum E_{\max} wieder zu einem Minimum geführt. Es ergibt sich eine dreieckförmige Potential-Zeit-Kurve, wie sie in Abbildung 4.1 a) dargestellt ist. Daher ist die Methode auch unter dem Namen Dreiecksspannungsmethode bekannt. Die Potentialgrenzen werden dabei oft so gewählt, dass sie zwischen dem Potential der Wasserstoff- und der Sauerstoffentstehung liegen.

Die erhaltenen Messwerte werden in einem sogenannten Cyclovoltammogramm gegeneinander aufgetragen. Den einzelnen Peaks in einem solchen Diagramm lassen sich einzelne Teilreaktionen (z.B. Reduktion oder Oxidation von Ionen) zuordnen. Außerdem lassen sich Aussagen über die Art der Reaktionen treffen. So lässt sich anhand des Cyclovoltammogramms ablesen, ob es sich um reversible, irreversible oder quasiirreversible Reaktionen handelt. Eine schematische Darstellung des Cyclovoltammogramms einer reversiblen Reaktion ist in Abbildung 4.1 b) dargestellt. Die Variation von Scangeschwindigkeit und Potentialbereich erlaubt es Aussagen über den Einfluss von Adsorption und Diffusion während den untersuchten Reaktionen zu treffen [29]. Typische Scangeschwindigkeiten liegen im Bereich von 10 bis 30 mV/s. Ist sie deutlich geringer, so kann es zu einer Desaktivierung der Probenoberfläche kommen.

Betrachtet man nur eine Scan-Richtung des Cyclovoltammogramms, so spricht man von der sogenannten Linear Sweep Voltammetry.

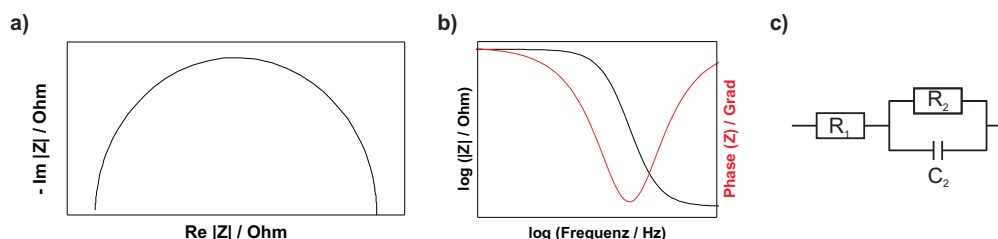


Abbildung 4.2: Schematisches Nyquist- (a) und Bode-Diagramm (b) für das dargestellte Ersatzschaltbild (c)

4.1.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Ein elektrochemischer Prozess besteht aus mehreren Teilprozessen (z.B. Stofftransport, Adsorption, Elektronendurchtritt), die alle zur Gesamtüberspannung beitragen. Mit Hilfe der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) ist es möglich die Teilprozesse während einer Messung sichtbar zu machen. Mittels Dreielektrodenschaltung wird dabei hochfrequent zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen und dem Messsystem eine sinusförmige Schwingung überlagert [58, 65]. Vor der Elektrode stellt sich bei hinreichend großen Frequenzen ($> 1\text{Hz}$) ein quasistationärer Zustand ein. Die dabei gewählte Amplitude ist sehr klein und liegt im Bereich einiger Millivolt. Die Antwort des Systems auf eine solche sinusförmige Anregung wird aufgenommen. Genau wie die Anregung auch, ist die Antwort des Systems eine sinusförmige Schwingung. Vom Anregungssignal unterscheidet sich die Antwort allerdings durch Amplitude und Phase. Das Verhältnis aus Systemanregung und Antwort des Systems liefert die Impedanz des Systems, ein komplexer Wechselstromwiderstand.

Wird die Anregungsfrequenz über einen weiten Messbereich von einigen mHz bis MHz variiert, so lässt sich ein Impedanzspektrum aufnehmen, das sich entweder als Nyquist-Diagramm oder als Bode-Diagramm darstellen lässt. Schematisch sind beide Diagrammarten in Abbildung 4.2 gezeigt. Im Gegensatz zum Nyquist-Diagramm sind im Bode-Diagramm die unterschiedlichen Frequenzen direkt enthalten. Daher lässt sich mit dieser Art der Auftragung einfacher eine Aussage über das Frequenzverhalten geben. Das Impedanzspektrum lässt sich im Anschluss an die Messung mit Hilfe eines aus der Elektronik bekannten Ersatzschaltbildes modellieren. Die einzelnen Bestandteile stehen für die ablaufenden Prozesse während der Reaktion. Nacheinander ablaufende Prozesse werden durch eine Serienschaltung, parallel ablaufende

Prozesse durch eine Parallelschaltung nachgebildet. Auf diese Art ist es einfach möglich auch komplexe Vorgänge in Teilprozesse zu untergliedern.

Klassische Anwendungsfälle der EIS sind die Charakterisierung von Elektrodenvorgängen, die Bestimmung von Widerständen in einem System oder auch die Charakterisierung von Oxidschichten, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall war [65].

4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop bildet die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mit Hilfe eines Elektronenstrahls, der im Vakuum über die Probenoberfläche rastert, ab [66–68]. Die Bildentstehung resultiert dabei aus der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Probenmaterial. In Abhängigkeit des Betriebsmodus des Mikroskops kommen unterschiedliche Detektoren (z.B. Rückstreuelektronen-Detektor, Sekundärelektronen-Detektor, Electron Backscatter Diffraction-Detektor) zum Einsatz, die Informationen über die Probe liefern. Im Folgenden wird kurz auf die in dieser Arbeit verwendeten Modi eingegangen. Sie geben allerdings nur ein sehr kleines Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten moderner Rasterelektronenmikroskope wieder.

4.2.1 Sekundärelektronen-Abbildung

Die Sekundärelektronen-Abbildung ist die Standard-Variante bei der Rasterelektronenmikroskopie. Mit ihrer Hilfe lässt sich sehr gut die Topographie von Oberflächen darstellen. Der Elektronenstrahl des Mikroskops dringt beim Abrastern in das Probenvolumen ein und erzeugt dort Sekundärelektronen, die die Probe wieder verlassen. Die Sekundärelektronen werden dann von einem Detektor erfasst und zur Bilderzeugung genutzt. Durch den Umstand, dass an Kanten und Spitzen mehr Sekundärelektronen die Probenoberfläche in Richtung Detektor verlassen können als auf Ebenen, treten diese Stellen im erzeugten Bild heller hervor. Die Darstellung erinnert stark an eine fotografische Aufnahme der Probenoberfläche.

4.2.2 Rückstreuelektronen-Abbildung

Ein zweite gebräuchliche Konfiguration ist die sogenannte Rückstreuelektronen-Abbildung. In dieser Abbildungsvariante werden die Elektronen des Primärstrahls des Elektronenmikroskops, zur Bilderzeugung genutzt. Nach dem Eindringen in das Probenmaterial kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen Elektronen des Strahls und dem Probenmaterial. Im Anschluss an die Wechselwirkung kann ein Teil der Elektronen wieder aus der Probenoberfläche austreten und gelangt dann auf einen über der Probe angeordneten Detektor. Dies führt dazu, dass diese Abbildungsvariante weniger sensitiv für die Oberflächentopographie ist, dafür aber sehr empfindlich auf unterschiedliche Ordnungszahlen und Kristallitorientierungen. Die erhaltenen Bilder zeigen keine gewohnt plastische Ansicht der Oberfläche, sondern eher eine planare Ansicht, bei der man sehr gut Material- und Gefügeunterschiede erkennen kann. Man nutzt diese Anordnung bevorzugt zur Darstellung des Gefüges einer Probe.

4.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Neben der bildlichen Darstellung von Oberfläche und Gefüge, kann man Rasterelektronenmikroskope auch zur Materialanalyse nutzen. In der Arbeit wurde hierfür die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt. Die Methode macht es sich zu nutze, dass durch den Primärstrahl Elektronen aus der Atomhülle herausgeschlagen werden. Elektronen aus höheren Schalen fallen auf ein niedrigeres Niveau herab und emittieren dabei eine für das Element charakteristische Strahlung. Diese Röntgenstrahlung kann von einem Detektor detektiert werden und softwaregestützt einem Element zugeordnet werden. Auf diese Art lässt sich dann die Elementzusammensetzung an der Messstelle in einem Spektrum darstellen.

Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht durch seine Bauart dabei, dass auch ein Elementmapping durchgeführt werden kann. Dabei wird die Probe mit Hilfe des Elektronenstrahls abgerastert und für jeden Messpunkt wird ein Elementspektrum aufgenommen. Nachdem dieser Prozess für alle Positionen durchgeführt wurde, kann die Elementverteilung über den gesamten Messbereich grafisch dargestellt werden. Typischerweise verwendet man hierzu eine Farbcodierung für die einzelnen Elemente.

4.3 Röntgenbeugung

Ein sehr wichtiges Verfahren zur Charakterisierung und Strukturaufklärung eines kristallinen Werkstoffs ist die Röntgenbeugung. Mit ihrer Hilfe können unter anderem die Gitterkonstanten, Eigenspannungen, Texturen und Kristallitgrößen in einem Werkstoff bestimmt werden [69].

Möglich werden die Analysen dadurch, dass Röntgenstrahlen am Atomgitter eines kristallinen Stoffes gebeugt werden. Den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ des unter dem Winkel θ einfallenden Strahls mit dem Netzebenenabstand d zeigt die 1912 von Bragg hergeleitete Gleichung 4.1 auf.

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

Sie besagt, dass bei jedem Stoff nur bei bestimmten Winkellagen Reflexe durch konstruktive Interferenz auftreten. Bei allen anderen Winkeln löschen sich die Strahlen gegenseitig aus. Die Reflexverteilung ist für jeden Stoff einzigartig und kann daher als eine Art Fingerabdruck genutzt werden. Darüber hinaus lassen sich bei bekannter Kristallstruktur Werkstoffeigenschaften bestimmen. Vor allem zur Bestimmung von Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen ist diese Methode geeignet. Die Möglichkeit der Kristallitgrößenbestimmung resultiert aus der Tatsache, dass es bei Kristallitgrößen kleiner als 1000 nm zu einer Verbreiterung der Röntgenreflexe kommt. Als Erster stellte Scherrer im Jahre 1918 einen Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite eines Reflexes und der Kristallitgröße des Materials her [70]. Dieser ist in Gleichung 4.2 dargestellt. Die volumengemittelte Säulenlänge L_{vol} eines Werkstoffs hängt direkt mit der Halbwertsbreite ($FWHM$) des betrachteten Reflexes zusammen. Je nach Kristallitform variiert die Scherrer-Konstante $K_{Scherrer}$ zwischen 0,78 und 0,97.

$$L_{vol} = \frac{K_{Scherrer} \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (4.2)$$

Die volumengemittelte Kristallitgröße D_{vol} kann dann unter der Annahme monodisperser, kugelförmiger Kristallite mittels Gleichung 4.3 aus L_{vol} berechnet werden.

$$D_{vol} = \frac{4}{3} \cdot L_{vol} \quad (4.3)$$

Dieser sehr einfache Zusammenhang wird realen Proben aber nur teilweise gerecht. Wichtige Faktoren, die ebenfalls einen Einfluss auf die Reflexverbreiterung haben, wie z.B. innere Spannungen und Gitterfehler, werden nicht berücksichtigt. Außerdem geht das Verfahren von einer monodispersen Kristallitgrößenverteilung aus. Häufig werden daher die Kristallitgrößen unterschätzt.

Daher wird hier zur Bestimmung der Kristallitgrößen ein anderes Verfahren benutzt. Im Gegensatz zu dem von Scherrer vorgeschlagenen Verfahren, wird nicht die Reflexbreite zur Bestimmung der Kristallitgröße genutzt, sondern seine Form. Das Verfahren nach Warren und Averbach [71, 72] berücksichtigt neben der Kristallitgröße auch Gitterverzerrungen und Gitterdefekte. Darüber hinaus lassen sich im Gegensatz zu Scherrer auch eine Kristallitgrößenverteilung und die Gitterverzerrungen bestimmen.

Neben der Bestimmung von Werkstoffkennwerten kann die Röntgenbeugung aber auch zur Strukturaufklärung genutzt werden. Mittels Rietveld-Verfeinerung kann die Struktur einer Verbindung analysiert und bestimmt werden [73]. Hierzu wird eine vorgegebene Struktur so lange verfeinert bis das gemessene Diffraktogramm mit dem errechneten Diffraktogramm der verfeinerten Struktur übereinstimmt.

Alle präsentierten röntgenographischen Messungen wurden in einem X'Pert Pro MPD Pulverdiffraktometer der Firma PANalytical B.V. in Θ/Θ Geometrie durchgeführt.

4.4 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie ist eine atomspektroskopische Methode. Mit ihrer Hilfe sind sowohl qualitative, als auch quantitative Analysen möglich. Physikalische Grundlage des Verfahrens ist die Eigenschaft von Atomen, dass sie beim Verlassen ihres angeregten Zustands zurück in den Grundzustand eine für jede Atomsorte charakteristische Strahlung aussenden. Im Fall der ICP-EOS (inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis) erfolgt diese Anregung durch ein gekoppeltes Argon-Plasma.

Dabei wird folgendermaßen vorgegangen: Die zu analysierende Substanz wird, sofern sie noch nicht als Flüssigkeit vorliegt, durch Aufschluss in eine flüssige Phase überführt. Sie wird dann in Abhängigkeit ihrer Konzentration mit einprozentiger Salpetersäure verdünnt. Die verdünnte Lösung ist die

Metall	Emissionslinien (nm)
Titan	334,188 ; 334,941 ; 336,122 ; 337,280 ; 368,520
Aluminium	237,312 ; 308,215 ; 394,401 ; 396,152
Vanadium	268,796 ; 309,310 ; 311,837

Tabelle 4.1: Verwendete Emissionslinien im ICP-OES

Grundlage der folgenden Messungen und wird als Analysat bezeichnet. Das Analysat wird zur Messung mittels Pumpe in eine Sprühkammer gepumpt und dort durch eine Düse sehr fein zerstäubt. Ein Trägergasstrom aus Argon leitet die zu analysierende Substanz in das Plasma der Fackel, wo die Anregung der Atome stattfindet. Die emittierte Strahlung beim Übergang zurück in den Grundzustand wird mittels Plasma-Emissionsdetektor detektiert. Dadurch lassen sich mehrere Elemente parallel detektieren.

Die Intensität der detektierten Strahlung ist proportional zur Menge der jeweiligen Atome im Analysat. Durch eine vorgeschaltete Kalibrierung mit einem Standard bekannter Konzentration lassen sich somit nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Aussagen treffen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode zur Bestimmung der Legierungszusammensetzung und zur Bestimmung der Verhältnisse der Auflösungprodukte beim elektrochemischen Abtragen benutzt. Dabei kam ein Varian 720-ES Aufbau mit axialer Fackelgeometrie zum Einsatz. In Tabelle 4.1 sind die dazu genutzten Emissionslinien zusammengefasst.

5

Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeit umfasst mehrere Publikationen, die sich mit der elektrochemischen, dreidimensionalen Strukturierung von Werkstoffen beschäftigen. Dabei wurden zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen wurden Strukturen mittels galvanischer Abscheidung hergestellt und zum anderen durch elektrochemische Auflösung aus bestehenden Werkstoffen herausgelöst.

Zunächst wird jede Publikation kurz zusammengefasst und ihre Kernaussage dargestellt. Anschließend werden sie kurz in den Gesamtzusammenhang der elektrochemischen Formgebung eingeordnet. Sowohl die Herstellung von dreidimensionalen Strukturen mittels galvanischer Abscheidung als auch die Strukturierung mittels Electrochemical Machining bieten vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, wie z.B. die funktionelle Oberflächenstrukturierung von Bauteilen oder das sehr präzise Bearbeiten von hochfesten Werkstoffen. Beide Strukturierungsvarianten sind jedoch noch nicht vollkommen optimiert, so dass sich hier viel Freiraum für weitere Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten ergibt. Es werden Ansatzpunkte für zukünftige Arbeiten aufgezeigt, die für eine Weiterentwicklung der Verfahren sinnvoll erscheinen. Durch weitere Optimierung kann es gelingen, die Attraktivität der betrachteten Verfahren weiter zu steigern und ihre Verbreitung im industriellen Umfeld zu forcieren.

5.1 Galvanische Herstellung von dreidimensionalen Strukturen

Die erste Publikation befasst sich mit der galvanischen Nickelabscheidung. Die betrachteten Strukturen werden aus dem ionischen Zustand heraus durch elektrolytische Abscheidung hergestellt. Die konkrete Fragestellung befasst sich mit Strukturen, die beim Slush-Formen¹ in der Automobilindustrie eingesetzt werden. Wegen ungünstiger Geometrien und daher inhomogener Stromdichteverteilungen weisen sie inhomogene Schichtdicken auf. Insbesondere im Bereich von Nuten kommt eine solche Problematik zum Tragen [2]. Die Geometrie von Nuten bedingt einerseits elektrische Abschirmungseffekte, andererseits ist der Ionentransport bis zum Nutgrund gestört. Daraus resultiert an diesen besonders kritischen Bereichen eines Bauteils eine Wandstärke, die um bis zu 80 Prozent gegenüber dem restlichen Bauteil verringert ist. Dieser Umstand führt im späteren Betrieb unweigerlich zu einem Versagen, das seinen Ausgang an solchen Schwachstellen hat. Besonders kritisch ist der Effekt, wenn neben mechanischen auch noch thermische Belastungen auf die Bauteile einwirken. Ein vielversprechender Lösungsansatz ist eine lokale Erhöhung der Wandstärke zu erreichen. Globale Ansätze sind hier nicht anwendbar, da sie nur bedingt Erfolg versprechen und dabei sehr viele Nachteile mit sich bringen.

Die globalen Ansätze, wie z.B. der Einsatz von Einebnern und Suppressoren, steigern nicht den Ionentransport in die Nut hinein. Eine Erhöhung der Abscheiderate kann also nicht erwartet werden. Ein Einsatz von Suppressoren (große, organische Moleküle, die auf energiereichen Oberflächen absorbieren) und Katalysatoren, der in der Literatur bereits für kleinere Strukturen aus dem Bereich der Mikrosystemtechnik beschrieben ist [74–76], scheidet wegen der zu großen Dimensionen der Nuten aus. Organische Additive können außerdem nur bedingt zum Einsatz kommen [23], da hier mit einer Segregation von Schwefel auf den Korngrenzen und damit einer signifikanten Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zu rechnen ist. Besonders kritisch ist ihr Einsatz bei Endanwendungen bei erhöhten Temperaturen zu sehen. Hier kommt es durch die Segregationen zu einer erhöhten Sprödigkeit des Materials. Darüber hinaus führt eine globale Erhöhung der Wandstärken dazu, dass sich die Energiebilanz der so hergestellten Struktur verschlechtert und

¹Das Slush-Formen ist ein Urform-Prozess, bei dem Kunststoffpulver (z.B. PVC) in eine temperierte Form gegeben wird und dort zu einem Formteil geformt wird.

die Kosten dafür ansteigen.

Die Nachteile zu dicker Wandstärken fallen vor allem bei näherer Betrachtung der Anwendungsgebiete ins Auge. Als Werkzeug im Slush-Prozess werden die abgeschiedenen Bauteile zyklisch auf Temperaturen von bis zu 270 °C erwärmt und dann binnen kürzester Zeit abgekühlt [2]. Je größer die Masse der Form ist, desto höher ist auch der Energiebedarf für diesen Aufheizprozess. Ebenso wird das schnelle Abkühlen der Form durch die größere gespeicherte Wärmemenge erschwert. Das Augenmerk sollte daher auf möglichst dünnen und mechanisch dennoch stabilen Werkzeugen beruhen.

Bei weitestgehend planaren Strukturen ist die Nutzung von Hilfsanoden Stand der Technik. Ihr Einsatz scheidet wegen der zu komplizierten Geometrien im konkreten Fall aus, sodass andere Lösungsansätze gefunden werden müssen.

In der Literatur konnte ein positiver Effekt von Magnetfeldern auf die Abscheiderate von Metallen bereits mehrfach gezeigt werden [40, 48, 77–81]. Die Ergebnisse wurden als Ansatzpunkt für eigene Experimente genutzt. Unter Zuhilfenahme kleiner, aber dennoch starker Permanentmagnete konnten lokal starke Magnetfelder im Bereich der Kathode realisiert werden. Diese haben eine vergleichsweise kurze Reichweite und wirkten daher sehr lokal. Die in der Publikation durchgeführten Untersuchungen zeigen deutlich, dass sich mittels magnetfeldunterstützter Abscheidung lokal die Wandstärke der abgeschiedenen Struktur signifikant steigern lässt.

Die erhöhte Abscheiderate konnte auf mehrere physikalische Effekte zurückgeführt werden. Neben dem magnetohydrodynamischen Effekt, der aus der Lorentzkraft resultiert, spielte die sogenannte Feldgradientenkraft eine bedeutende Rolle. Sie konnte allerdings nur dann eine deutliche Erhöhung der Abscheiderate und damit der Wandstärke bewirken, wenn im Badmodell selbst ferromagnetische Partikel enthalten waren. Die Partikel führen zu einer Verstärkung der Gradienten im Magnetfeld und erhöhen damit die Kraft. Neben der reinen Positionierung der Magnete spielt demnach auch die Auswahl des Kathodenmaterials eine wichtige Rolle.

Es konnte gezeigt werden, dass sich mit Hilfe des überlagerten Magnetfeldes eine lokale Steigerung der Wandstärke um mehr als zehn Prozent realisieren lässt. Darüber hinaus konnten auch die mechanischen Eigenschaften des abgeschiedenen Nickels verbessert werden. Die Kristallitgrößen im Wirkungsbereich des Magnetfeldes sind im Vergleich zu den übrigen Kristallitgrößen reduziert. Die Hall-Petch Beziehung [82, 83] beschreibt eine Erhöhung von Bruch- und Fließspannung in feinkörnigem Material. Es wird also gleichzeitig die Festigkeit und die Bruchzähigkeit erhöht. Gerade in den für das Bauteilversagen sehr kritischen Bereichen können neben der Wandstärke auch die mechanischen Eigenschaften des Materials verbessert werden. Dadurch

kann das Material für den vorgegebenen Anwendungszweck weiter optimiert werden, ohne dass hohe Kosten oder weitere Prozessschritte in den Produktionsablauf eingefügt werden müssen. Einzige Voraussetzung für eine solche Abscheidung ist das Einbringen der Magnete in das Badmodell. Dies kann während der Fertigung des Badmodells geschehen und hat keinen weiteren Aufwand zur Folge. Die Zusatzkosten für die Magnete sind im Vergleich zu den Gesamtkosten des Bauteils vernachlässigbar gering. Das Verfahren ist somit sowohl aus ökonomischer als auch aus technischer Sicht sehr interessant.

Die bereits erreichten Verbesserungen der Schichtdicke von etwa zehn Prozent können im Rahmen weiterer Forschungsarbeiten noch gesteigert werden. Dabei müssen insbesondere quantitative Effekte des Magnetfeldes untersucht werden. Durch eine gezielte Variation der Feldstärke kann empirisch eine optimale Feldstärke ermittelt werden, mit deren Hilfe die besten Abscheidergebnisse realisiert werden können.

Da neben der Feldstärke auch die Feldorientierung eine sehr wichtige Rolle spielt, müssen ebenso die Winkel zwischen elektrischen und magnetischen Feldlinien variiert werden. Über eine Variation der Winkel kann der Einfluss der Lorentz-Kraft und damit der MHD-Effekt beeinflusst werden. Da der MHD-Effekt aber nachweislich einen geringeren Einfluss als die Feldgradienten Kraft hat, scheint die Feldgradienten Kraft einen vielversprechenderen Ansatz zur Optimierung der Abscheidebedingungen zu bieten.

Wie in der Literatur gezeigt wird, hängt die Abscheiderate sehr stark von den Gradienten im Magnetfeld ab. Die Gradienten können dadurch verstärkt werden, dass ferromagnetische (Nano-)Partikel in das Material des Badmodells zugegeben werden und sich an solchen Stellen eine erhöhte magnetische Permeabilität im Vergleich zum umliegenden Material einstellt. Den größten lokalen Effekt kann man erwarten, wenn eine solche Materialkombination nur im Bereich der kritischen Geometrien, d.h. vor allem im Bereich des Nutgrundes, eingesetzt wird. So lässt sich durch die gezielte Positionierung der Magneten in Kombination mit dem Badmodell eine lokal stark erhöhte Abscheiderate realisieren. Unterstützt werden kann eine solche Maßnahme durch ein gezieltes Umspülen der Kathode mit Elektrolyt, um somit Konzentrationsdifferenzen abzubauen und jederzeit eine hohe Anzahl an reduzierbaren Kationen direkt vor der Kathodenoberfläche zur Verfügung zu haben.

Ein weiterer Aspekt, der vielversprechende Ansätze liefern kann, ist die Kombination von magnetischer Abscheidung und dem Einsatz von Additiven. Hierbei sollte das Augenmerk aber auf anorganische Additive gerichtet werden, die das Gefüge nicht negativ beeinflussen [23]. Auf diese Art kann global das mechanische Verhalten der abgeschiedenen Form verbessert werden und

lokal die Abscheiderate durch das Magnetfeld erhöht werden. Eine Untersuchung über Wechselwirkungen zwischen Additiven und dem überlagerten Magnetfeld bietet sich als weiteres Forschungsgebiet an.

5.2 Prozesskette Fotolithografie – Galvanoformung – PECM

Der zweite elektrochemische Weg dreidimensionale Strukturen herzustellen ist das elektrochemische Abtragen. Industriell wird der Prozess seit einigen Jahrzehnten unter dem Namen „Electrochemical Machining“ eingesetzt. Das Verfahren kommt vor allem bei Werkstoffen, die sich mit konventionellen Verfahren nicht oder nur sehr schwer bearbeiten lassen oder bei Geometrien, die sich nur unter sehr hohem Aufwand realisieren lassen würden zum Einsatz. Typische Einsatzgebiete des elektrochemischen Abtrags sind die Luft- und Raumfahrt [84, 85], Medizinanwendungen [10, 86], das Entgraten von Bauteilen [87], sowie Anwendungen im Automobilbereich [88, 89]. Da es sich bei der Methode um ein formübertragendes Verfahren handelt, d.h. die Form des Werkzeugs wird als Negativ in das Werkstück übertragen, liegt die Hauptproblematik bei der Herstellung eines geeigneten Ur-Werkzeugs.

Das Werkzeug ist während der Formgebung nur geringen mechanischen Belastungen ausgesetzt [90]. Es muss daher nur in der Lage sein eine ausreichende Menge an elektrischem Strom zu leiten, damit die elektrochemischen Prozesse ablaufen können. Die Werkzeuge lassen sich somit auch aus leicht bearbeitbaren Metallen, wie z.B. Kupfer herstellen.

Ein großes Problem stellen kleine Strukturen dar, die in Werkzeuge eingebracht werden sollen. Sie lassen sich auf mechanischem Wege nicht mehr oder nur unter sehr hohem Aufwand realisieren. Es muss somit ein alternativer Weg zur Gestaltung solcher Strukturen gefunden werden.

An dieser Stelle setzt die in dieser Arbeit neu entwickelte Prozesskette (Pho-GaTOOL) an. In einem interdisziplinären Umfeld von Chemikern, Fertigungstechnikern und Mikrosystemtechnikern wurden bereits in der Industrie etablierte Prozessschritte ausgewählt und zu einer neuen Prozesskette zusammengestellt:

- In einem ersten Schritt werden mittels Fotolithografie Strukturen auf einem Wafer hergestellt. Sehr kleine Strukturen bis in den Bereich um

hundert Nanometer können hiermit erzeugt werden. Damit liegen die darstellbaren Strukturgrößen deutlich unterhalb der Präzision, die heutige ECM-Anlagen erreichen können.

- An den ersten Prozessschritt anschließend wird auf ein bewährtes Vorgehen aus dem Bereich der Galvanoformung zurückgegriffen. Eine bestehende Form – in diesem Fall die lithografisch hergestellte Struktur – wird mit einem Epoxidharz abgeformt. Es wird ein sogenanntes Badmodell hergestellt, auf dem die galvanische Abscheidung stattfindet [91]. Dabei erhält die abgeschiedene Metallschicht die negative Oberflächenform des Badmodells.
- Als letzter Schritt wird das galvanisch abgeschiedene Werkzeug auf die passenden Maße zugeschnitten und kann dann direkt in der ECM Anlage als Kathode eingesetzt werden.

In der Publikation [92] wurde die neu entwickelte Prozesskette anhand einer Teststruktur aus parallelen Linien durchlaufen. Die Linien haben eine Stegbreite von $120\text{ }\mu\text{m}$ und einen Abstand von $135\text{ }\mu\text{m}$. Die Strukturhöhe beträgt etwa $42\text{ }\mu\text{m}$. Nach jedem Prozessschritt wurde die Struktur mittels 3D-Lasermikroskopie charakterisiert und vermessen. Eventuelle Abweichungen in der Form konnten über die komplette Prozesskette hinweg beobachtet werden. Es zeigte sich dabei, dass die Abweichungen in Breite und Höhe der Teststrukturen jeweils im Bereich von nur etwa 1 bis 2 Prozent lagen. Damit sind sie deutlich geringer als die Präzision, die im nachgeschalteten ECM-Prozess erreicht werden kann. Die neu entwickelte Prozesskette konnte somit anhand der einfachen Teststruktur erfolgreich für den Einsatz in ECM-Anwendungen getestet werden.

Es stellte sich allerdings heraus, dass noch weitere Entwicklungsarbeit geleistet werden muss. Trotz grundsätzlich erfolgreicher Anwendung der Prozesskette war das Ergebnis der Werkstoffstrukturierung nicht zufriedenstellend. Daher muss im Rahmen der Prozessentwicklung eine veränderte Geometrie der Strukturen auf dem Werkzeug gewählt werden, damit schließlich die gewünschte Linienstruktur in das Werkstück eingebracht werden kann. Das ist kein spezifisches Problem des hier vorgestellten Prozesses, sondern ein allgemeines Problem bei ECM-Anwendungen. Der Nachweis der Machbarkeit dieser Prozesskette wird durch die aufgeführten Probleme nicht beeinträchtigt.

Als neu entwickelte Prozesskette, bei der bislang nur die Machbarkeit gezeigt wurde, bietet das Verfahren natürlich sehr viele Möglichkeiten für zukünftige

Forschungsaktivitäten. Alle Parameter der Prozesskette weisen noch einen hohen Optimierungsbedarf auf, so dass sich viele interessante Fragestellungen ergeben.

Es ist zum Beispiel noch nicht geklärt, wie sinnvolle Größenbereiche für die Anwendung der Prozesskette aussehen. Theoretisch lassen sich sehr kleine Strukturen darstellen. Ab einer gewissen Größenordnung werden aber unweigerlich Probleme sowohl beim Abformen mit Silikon, als auch beim Badmodellbau und dem anschließenden Galvanikschritt auftreten. Daher sind den theoretischen Grenzen praktische vorgeschaltet, die den limitierenden Faktor bilden. In den weiteren Untersuchungen gilt es auch diese Grenzen herauszufinden und gegebenenfalls auch weiter abzusenken. Hierbei muss stets das Ziel, dass die Werkzeuge im ECM-Prozess Anwendung finden, im Auge behalten werden. Als untere sinnvolle Grenze, lässt sich die minimale Strukturgröße nennen, die noch im ECM-Prozess abgebildet werden kann [59]. Selbst wenn man mit der Prozesskette wesentlich kleinere Strukturen realisieren könnte, wäre dies nur von akademischem Interesse, da ein technischer Anwendungsfall fehlt.

Wesentlich interessanter ist die Optimierung der Schichtdicken des Fotolacks. Die aufgetragene Schichtdicke bestimmt direkt die spätere Strukturhöhe des Werkzeugs. Je dicker der Lack ist, desto höher kann die nach der Prozesskette resultierende Struktur des Werkzeugs werden. Es sind unterschiedliche Vorgehensweisen zur Erhöhung der Strukturhöhen denkbar:

- Auftragen einer dicken Einzelschicht von Fotolack (Single Layer System) [93]
- Mehrfaches Auftragen dünner Fotolackschichten zu einem dicken Mehrschichtsystem (Multi Layer System)

Hierbei handelt es sich um einen sehr komplexen Optimierungsprozess. Um ein optimales Ergebnis erreichen zu können, müssen unterschiedliche Lacksysteme getestet werden.

Ein weiterer für die ECM Anwendung interessanter Parameter ist die Steilheit der Flanken innerhalb der Struktur. Verfahrensbedingt kann es nötig sein, dass für das fertige Werkzeug Strukturen benötigt werden, deren Seitenwände nicht senkrecht zur Stirnfläche angeordnet sind. Durch eine solche Variation der Flankenwinkel lassen sich die Flanken des Werkzeugs und damit auch direkt die des gefertigten Teils beeinflussen. Die Variation ist daher ein essentieller Bestandteil des Werkzeugdesigns. Entsprechende Experimente wurden bereits durchgeführt bzw. sind derzeit in Planung. Einen ersten

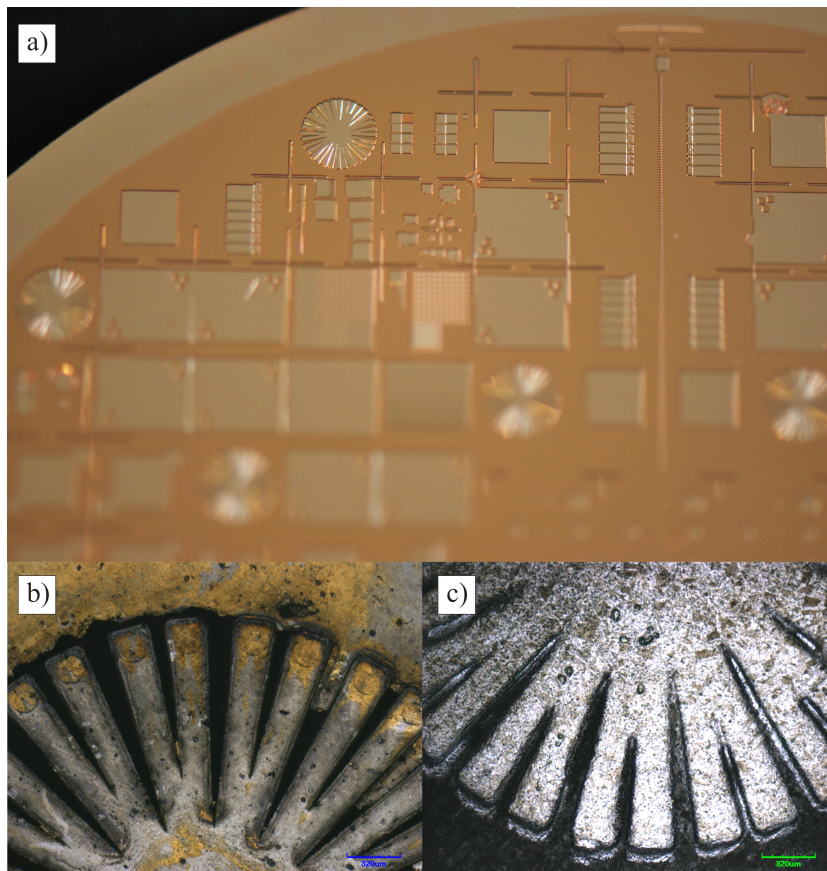


Abbildung 5.1: a) Wafer mit lithografisch hergestellten Teststrukturen
 b) galvanisch hergestelltes Werkzeug
 c) Werkstück nach dem ECM-Prozess

Eindruck dieser Experimente liefert Abbildung 5.1. In einem direkten Zusammenhang zum Flankelwinkel steht auch die Notwendigkeit der inversen Problemlösung zur Strukturherstellung [94–96].

Beim Electrochemical Machining ergibt sich prozessbedingt ein leichter Unterschied zwischen Werkzeuggeometrie und der abgeformten Struktur [5]. Durch verstärkten Abtrag an Kanten können z.B. Schrägen auftreten, die unerwünscht sind. Durch das Aufbringen einer isolierenden Schicht [97] oder die Wahl der passenden Werkzeuggeometrie [98] lässt sich das Problem beheben. Daher wäre ein innovativer Ansatz durch geeignete Simulationen die optimale Werkzeuggeometrie anhand der gewünschten Endstruktur zu ermitteln. Die so erhaltene Struktur könnte dann direkt zur Maskenherstellung für die Lithografie genutzt werden.

Das Aufbringen von isolierenden Schutzschichten kann ebenfalls zur Mil-

derung der Verrundung angewendet werden. Dazu müssen dünne Isolationschichten auf das Werkzeug aufgebracht werden, um lokal einen Abtrag zu verhindern. Die Prozessierung solcher Schichten stellt derzeit immer noch ein sehr großes Problem dar und bietet daher ebenfalls ein weitläufiges Forschungsgebiet.

Neben den zuvor genannten Entwicklungsmöglichkeiten für die Prozesskette an sich, kann man sie auch als Ansatzpunkt für anwendungsnahe Untersuchungen nutzen. Sie ermöglicht die Herstellung von Strukturen, die ansonsten so nicht möglich sind. Beispielsweise können mit Hilfe eines so produzierten Werkzeugs Flowfields für Mikrobrennstoffzellen hergestellt werden. Als weitere Möglichkeiten sind auch Strukturierungen von Gußformen denkbar, um z.B. die Abformkräfte zu reduzieren oder Oberflächen spezifische Eigenschaften zu verleihen.

Wesentlich vielseitiger kann der Prozess werden, wenn die Fotolithografie soweit entwickelt wird, dass man problemlos auch auf gekrümmten Oberflächen strukturieren kann. Dann lassen sich auch komplexe Strukturen auf Kugeln sehr einfach realisieren. Mögliche Anwendungsgebiete sind die Reduktion von Schaltmomenten bei Kugelhähnen oder auch das Aufbringen von Schmiertaschen, um den Verschleiß zu reduzieren.

Ein weiterer sehr großer Vorteil, der sich auch finanziell sehr schnell auszahlt, sind Materialeinsparungen, die erzielt werden können. Die meisten Werkzeuge für ECM-Anwendungen sind derzeit aus Edelstählen gefertigt. Für Spezialanwendungen gibt es aber auch Edelmetallwerkzeuge. Mit bisherigen Fertigungsverfahren werden solche Werkzeuge zwangsweise aus Vollmaterial hergestellt und sind entsprechend teuer. Durch die Nutzung der Galvanotechnik bietet es sich hier an, ein Komposit aus mehreren Materialien zu nutzen. Die Oberfläche, die für die Bearbeitung genutzt wird, kann aus dem teuren Edelmetall gefertigt werden und der gesamte Werkzeughinterbau kann aus kostengünstigeren Materialien abgeschieden werden. Dies ermöglicht eine kostengünstige Erhöhung der Präzision und Lebensdauer der so gefertigten Werkzeuge.

5.3 Elektrochemische Abtragung von Titan-Aluminium-Legierungen

Der Werkstoff spielt beim elektrochemischen Abtragen eine sehr wichtige Rolle. Alle Werkstoffe weisen bestimmte Eigenheiten, beispielsweise die Ausbildung von Oxidschichten oder das bevorzugte Abtragen bestimmter Phasenanteile auf, die beim Abtragsprozess mit berücksichtigt werden müssen. Von Interesse ist hierbei vor allem die Eigenschaft einiger Materialien Passivschichten aufzubauen und somit eine aktive Auflösung während des ECM-Prozesses zu verhindern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Abtragsverhalten innovativer Materialien untersucht. Ein besonderer Fokus wurde dabei auf Titanlegierungen gelegt. Im konkreten Fall handelt es sich um Titan-Aluminium-Legierungen, die vor allem im Bereich der Medizintechnik [11–13] und der Luft- und Raumfahrt [7, 99] eine große Bedeutung besitzen. Untersucht wurde zum einen eine kommerziell erhältliche Ti90Al6V4 (Titan grade 5) und zum anderen eine selbst hergestellte Ti60Al40 Legierung. Um bessere Aussagen über das Verhalten der Legierungen treffen zu können und die auftretenden Phänomene besser zuordnen zu können, wurde zu Beginn eine umfangreiche Materialcharakterisierung durchgeführt. Neben der röntgenographischen Strukturaufklärung wurden auch die Legierungszusammensetzung mit unterschiedlichen Verfahren, wie z.B. ICP-OES und EDX, bestimmt. Mit dem Wissen über die Struktur des Werkstoffs ließen sich die elektrochemisch erhaltenen Ergebnisse interpretieren.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte durch verschiedene Methoden. Mittels Linear Sweep Voltammetry wurde zunächst das Opencircuit Potential² bestimmt. Sein Wert ist ein Indiz dafür, wie stark die Oxidschicht auf der Legierungsoberfläche ausgeprägt ist. Je ausgeprägter die Schicht ist, desto positiver ist auch das Opencircuit Potential. Bei diesem Potential wurden im Anschluss elektrochemische Impedanzmessungen durchgeführt, um die native Oxidschicht, die auf den Titanlegierungen vorhanden ist, genauer zu charakterisieren. Es konnte herausgefunden werden, dass eine einlagige, dichte Oxidschicht vorliegt, die sich nach dem Modell von González et al. [100] modellieren lässt. Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der nativen Oxidschicht von der Legierungszusammensetzung. Anhand der er-

²Das Opencircuit Potential ist das Potential, das sich zwischen Arbeits- und Referenzelektrode einstellt, wenn an das System kein äußeres Potential oder kein äußerer Strom angelegt wird.

haltenen Fitparameter der Modellierung zeigte sich, dass je höher der Anteil an Titan in der Legierung war, desto stärker und dichter auch die Oxidschicht ausgeprägt ist.

Ein großer Einfluss der Oxidschicht auf das Abtragsverhalten konnten in Linear Sweep Voltammetry Messungen nachgewiesen werden. Sie zeigten, dass bei vorhandener Oxidschicht keine aktive Auflösung der Legierungen möglich ist. Dazu wurden verschiedene Vorbehandlungen an den Proben durchgeführt. Zum einen wurden die Proben mit verdünnter Flusssäure geätzt, um so jegliche Oxidschicht zu entfernen. Zum anderen wurden unbehandelte und stark oxidierte Proben untersucht. Es zeigte sich, dass mit zunehmender Oxidschicht eine immer geringere Auflösung zu erzielen war.

Neben dem Einfluss der nativen Oxidschicht auf die Auflösung wurde ebenfalls die Wirkung des benutzten Elektrolyten auf den Abtrag untersucht. Dazu wurden drei gebräuchliche Elektrolyte getestet. Neben den im industriellen Umfeld häufig verwendeten Nitrat- und Chloridelektrolyten wurde ein Chloratelektrolyt verwendet. Es zeigte sich, dass die Elektrolyten unterschiedliche Oxidationsstärken haben und damit signifikant zu einer Ausbildung der Oxidschicht auf der Probenoberfläche beitragen. Zur Abtragung von Titanlegierungen sollten daher Elektrolyte genutzt werden, die die Bildung einer Oxidschicht nicht weiter vorantreiben.

Die aus den Voruntersuchungen entstandenen Erwartungen wurden anschließend mittels eines ECM-Prozesses im Labormaßstab bei unterschiedlichen Elektrolytvarianten und -konzentrationen validiert. Dazu wurde in einer Makro-Durchflusszelle die Spannung zwischen Gegen- und Arbeitselektrode linear mit der Zeit erhöht. Zunächst konnte man deutlich die Ausbildung einer Passivschicht beobachten. Sie ist durch ein Plateau in der Strom-Spannungs-Kennlinie mit sehr geringen Stromdichten gekennzeichnet. Ab einem gewissen Potential kommt es allerdings zu einem Durchbruch der Oxidschicht und eine transpassive Auflösung der Legierung setzt ein. Ein sehr starker Anstieg der Stromdichte ist ab diesem Zeitpunkt zu verzeichnen.

Wie es aus den vorherigen Messungen in der Mikrozele zu erwarten war, lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den Materialien und Elektrolyten feststellen. Ein geringerer Titananteil in der Legierung führt zu einem signifikant früheren Einsetzen der transpassiven Auflösung. Ebenso ist der Elektrolyteinfluss eindeutig erkennbar. Vergleicht man die Elektrolytkonzentrationen untereinander, so lässt sich ein deutlicher Unterschied zwischen verdünnten Elektrolyten (0,1 M) und den konzentrierteren Elektrolyten (1,0 und 5,0 M) erkennen. Eine klare Verschiebung des Beginns der transpassiven Auflösung hin zu niedrigeren Potentialen ist festzustellen. Dies wird auf einen unterschiedlichen Bedeckungsgrad der Probenoberfläche mit der reaktiven Spezies zurückgeführt. Bei verdünnten Elektrolyten sind noch nicht

alle Reaktionszentren bedeckt, während es bei 1,0 M Elektrolyten bereits der Fall ist. Daher findet hier keine Variation des Auflösepotentials mehr statt. Stattdessen führt eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Gemäß des Ohmschen Gesetzes steigt somit auch die maximale Stromdichte während des Abtrags an. Bei gleichem Potential kann eine wesentlich höhere Stromdichte erreicht werden. Da die Abtragsrate über das Faradaysche Gesetz direkt mit der Stromdichte zusammenhängt, lassen sich mit dieser Art von Elektrolyt höhere Abtragsraten erreichen.

Das gleiche Verhalten kann bei der Unterscheidung Nitratedelektrolyt und Chloridelektrolyt beobachtet werden. Der Chloridelektrolyt führt zu einem wesentlich früheren Einsetzen der transpassiven Auflösung als der Nitratedelektrolyt. Teilweise ist sogar ein chloridhaltiger Elektrolyt für die Auflösung unerlässlich. Vor allem beim hohen Titangehalt der Ti90Al6V4 Legierung konnte eine Auflösung bei den betrachteten Potentialen nur mit chloridhaltigen Elektrolyten erreicht werden. Beim Natriumnitratedelektrolyten wurde lediglich die Ausbildung einer Passivschicht festgestellt. Im Gegensatz dazu wurde die Ti60Al40 Legierung von beiden Elektrolyten abgetragen.

Ein gleichmäßiges Auflösen von Titan und Aluminium in den Legierungen konnte mittels ICP-OES Analysen nachgewiesen werden. Während des Abtrags wurden hierzu Proben vom gebrauchten Elektrolyten gezogen und analysiert. Es zeigte sich ein nahezu konstantes Verhältnis von gelöstem Aluminium zu Titan im Elektrolyten. Eine bevorzugte Auflösung eines einzelnen Legierungselementes kann also ausgeschlossen werden.

Die Materialklasse der Titanlegierungen wird in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen. Ihre Anwendungsgebiete liegen je nach Zusammensetzung in ganz unterschiedlichen Gebieten. Die titanreichen Legierungen werden vor allem im Bereich der Medizintechnik (z.B. Prothesen, Zahnimplantate) und in korrosiven Umgebungen (z.B. Teile von Schiffsschrauben) angewendet. Dagegen werden Legierungen mit einem höheren Anteil an Legierungselementen vor allem im Leichtbau (z.B. Flugzeugtechnik) verwendet. Eine künftig sehr wichtige Gruppe dürften die Titanaluminide darstellen, die eine besondere Rolle in der Luft- und Raumfahrt einnehmen.

Während sich die elektrochemische Bearbeitung von Legierungen mit einem vergleichsweise geringen Anteil an Titan als einfach herausstellt, sind die höchsten Anforderungen im Bereich der titanreichen Materialien zu sehen. Hier gibt es für künftige Anwendungen noch sehr viel Entwicklungsbedarf. Insgesamt stellte sich ECM als effizientes Verfahren zur Bearbeitung von Titanlegierungen heraus [101]. Besonders in Hinblick auf das Aufbringen von Mikrostrukturen auf Bauteile führt kein Weg am elektrochemischen Ab-

tragen vorbei. Eine Kombination mit dem zuvor angesprochenen Verfahren der Strukturherstellung mittels Fotolithografie bietet einen vielversprechenden Ansatzpunkt. Um den elektrochemischen Abtragprozess zu ermöglichen, muss die Problematik der Oxidschichtbildung auf den Werkstücken weitestgehend gelöst werden. Die bereits etablierten Elektrolyte können nur einen begrenzten Beitrag liefern. Der wahrscheinlich am häufigsten genutzte Elektrolyt aus gelöstem Natriumnitrat versagt wie zuvor gezeigt gänzlich. Chloridhaltige Elektrolyte ermöglichen zumindest die Auflösung bei sehr hohen Potentialen.

Um die Etablierung des Verfahrens zukünftig weiter zu forcieren, müssen passende Elektrolyte gefunden werden, die einen ebenso leichten Materialabtrag ermöglichen wie die bereits vorhandenen Elektrolyte bei konventionellen Materialien. Allerdings ist die Auswahl an Elektrolyten in Hinblick auf die technische Anwendung begrenzt. Für einen späteren Einsatz müssen die Elektrolyte gewisse Bedingungen erfüllen [5]. Von besonderem Interesse sind dabei:

- Geringe Kosten
- Wasserlöslich
- Nicht brennbar
- Keine Toxizität
- Gute Umweltverträglichkeit
- Leichte Handhabung

Als Elektrolyte eignen sich vor allem wässrige Salzlösungen. Vielversprechend scheinen Halogenide zu sein. Insbesondere Bromide und Fluoride führen zu einer sehr hohen Abtragsrate des Materials. In weiteren Untersuchungen müssen verschiedene Parameter der Elektrolyte, wie z.B. Konzentration und Art des gelösten Salzes untersucht werden. Dabei können sowohl der Einfluss von Kationen als auch Anionen untersucht und beurteilt werden. Ebenfalls sollten Mischungen aus verschiedenen Salzen untersucht werden.

Der pH-Wert stellt einen weiteren Parameter dar, der genauer untersucht werden muss. Betrachtet man Pourbaix-Diagramme [102], so sieht man leicht, dass sich durch eine Variation des pH-Werts auch das Auflösepotential einstellen lässt. Eine solche Variation kann durch Nutzung entsprechender Säuren und Basen sehr leicht automatisiert erfolgen und ist in der technischen

Anwendung bereits Stand der Technik.

Erste Messungen haben bereits gezeigt, dass Salzmischungen gute Ergebnisse liefern, da sie einen hohen Abtrag bei gleichzeitiger Formgenauigkeit gewährleisten. Da es sich um ein sehr weites Feld handelt, innerhalb dessen die Parameter variiert werden müssen, bietet sich hier die statistische Versuchsplanung an, um in kürzerer Zeit belastbare Ergebnisse zu erreichen.

Nachdem mittels Grundlagenuntersuchungen passende Elektrolyte identifiziert sind, kann in einem zweiten Schritt die Anwendung in einem größeren Maßstab erprobt werden. Hierzu bietet sich zuerst die Makro-Durchflusszelle und als endgültiger Übergang zum technischen Prozess die ECM-Anlage an.

5.4 Fazit

In dieser Arbeit ist es gelungen dreidimensionale Strukturen auf zwei unterschiedlichen elektrochemischen Wegen herzustellen. Es wurden sowohl ein aufbauendes als auch ein abtragendes Verfahren untersucht. Beide Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass sie einfach in einen industriellen Prozess integriert werden können und somit bislang nur sehr aufwändig zu bewältigende Probleme kostengünstig gelöst werden können.

Zum einen konnte gezeigt werden, dass mittels überlagerter Magnetfelder kritische Stellen bei galvanisch abgeschiedenen Bauteilen verstärkt werden können. Gerade im Bereich der Automobilindustrie ist diese Möglichkeit sehr wichtig, um die Standzeiten von Werkzeugen für den Slush-Prozess zu steigern. Zum anderen wurde ein neues Verfahren entwickelt, das es ermöglicht kostengünstig Werkzeuge herzustellen, mit deren Hilfe elektrochemisch Oberflächen strukturiert werden können. Auch hier ergibt sich ein sehr hohes Potential für industrielle Applikationen.

Die ebenfalls durchgeführte Untersuchung des Auflöseverhaltens von Titan-Aluminium-Legierungen ermöglicht es Strukturierungen auch in Materialien durchzuführen, die gewöhnlich nur sehr schlecht elektrochemisch bearbeitet werden können. Hier ergibt sich ein sehr weites Anwendungsgebiet vor allem in Medizin und Luftfahrt. In Kombination mit der Möglichkeit, sehr einfach und kostengünstig beliebige Strukturen aufbringen zu können, ergeben sich innovative Anwendungen, deren Reichweite bislang nur sehr schwer abgeschätzt werden kann. Denkbar sind unter anderem Strukturen zur Reduktion von Verschleiß (z.B. Schmiertaschen) oder auch eine Erhöhung der Biokompatibilität von Implantaten in der Medizintechnik.

Literaturverzeichnis

- [1] Norm DIN 8580:2003-09 . *Fertigungsverfahren - Begriffe, Einteilung*
- [2] *Förderantrag: Galvanoformen 21 - Nanomaterialien für anwendungs-optimierte Galvanoformen.* 2007
- [3] SCHUSTER, R. ; KIRCHNER, V. ; ALLONGUE, P. ; ERTL, G.: Electrochemical Micromachining. In: *Science* 289 (2000), Nr. 5476, S. 98–101
- [4] BHATTACHARYYA, B ; MITRA, S ; BORO, A.K: Electrochemical machining: new possibilities for micromachining. In: *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 18 (2002), Nr. 3 - 4, S. 283 – 289
- [5] RAJURKAR, K.P. ; SUNDARAM, M.M. ; MALSHE, A.P.: Review of Electrochemical and Electrodischarge Machining. In: *Procedia CIRP* 6 (2013), Nr. 0, S. 13 – 26
- [6] CLIFTON, D. ; MOUNT, A.R. ; JARDINE, D.J. ; ROTH, R.: Electrochemical machining of gamma titanium aluminide intermetallics. In: *Journal of Materials Processing Technology* 108 (2001), Nr. 3, S. 338 – 348
- [7] BOYER, R.R.: An overview on the use of titanium in the aerospace industry. In: *Materials Science and Engineering: A* 213 (1996), Nr. 12, S. 103 – 114
- [8] NIINOMI, M.: Mechanical properties of biomedical titanium alloys. In: *Materials Science and Engineering: A* 243 (1998), Nr. 12, S. 231 – 236

- [9] FROES, F.H. ; SURYANARAYANA, C. ; ELIEZER, D.: Synthesis, properties and applications of titanium aluminides. In: *Journal of Materials Science* 27 (1992), Nr. 19, S. 5113–5140
- [10] DHOBE, S.D. ; DOLOI, B. ; BHATTACHARYYA, B.: Surface characteristics of ECMed titanium work samples for biomedical applications. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 55 (2011), Nr. 1-4, S. 177–188
- [11] LONG, M. ; RACK, H.J.: Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. In: *Biomaterials* 19 (1998), Nr. 18, S. 1621 – 1639
- [12] RACK, H.J. ; QAZI, J.I.: Titanium alloys for biomedical applications. In: *Materials Science and Engineering: C* 26 (2006), Nr. 8, S. 1269 – 1277
- [13] WANG, K.: The use of titanium for medical applications in the USA. In: *Materials Science and Engineering: A* 213 (1996), Nr. 12, S. 134 – 137
- [14] ASPINWALL, D.K. ; DEWES, R.C. ; MANTLE, A.L.: The Machining of γ -TiAl Intermetallic Alloys. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 54 (2005), Nr. 1, S. 99 – 104
- [15] BACHMANN, H.G. ; BACHMANN, G.: Oberflächenvergoldung: Alte und neue Techniken. In: *Chemie in unserer Zeit* 23 (1989), Nr. 2, S. 46–49
- [16] GELIUS, R.: Historische Experimente in Chemie und chemischer Technik. In: *Chemie in unserer Zeit* 31 (1997), Nr. 4, S. 162–167
- [17] MEISSNER, B. ; DOKTOR, A.: Galvanoplastik - Geschichte einer Technik aus dem 19. Jahrhundert. In: *Arbeitshefte der Landesämter für Denkmalpflege Sachsen und Sachsen-Anhalt* 5 (2000), S. 127 – 137
- [18] UNRUH, J.: Luigi Valentino Brugnatelli - Der erste Galvaniseur. In: *Galvanotechnik* 103 (2012), Nr. 10, S. 2172–2180
- [19] VON JACOBI, M.H.: *Die Galvanoplastik, oder, Das Verfahren cohärentes Kupfer in Platten: oder nach sonst gegebenen Formen, unmittelbar aus Kupferauflösungen, auf galvanischem Wege zu produciren : nach dem auf Befehl des Gouvernements in russischer Sprache bekannt gemachten Originale.* Eggers et Company (in Commission bei F.A. Herbig in Berlin), 1840

-
- [20] PATALONG, F.: *Der viktorianische Vibrator: Törichte bis tödliche Erfindungen aus dem Zeitalter der Technik*. Bastei Lübbe, Köln, 2012
- [21] DiBARI, G.A.: Nickel plating. In: *Metal Finishing* 99 (2001), S. 270 – 288
- [22] MITZEL, J. ; ARENA, F. ; NATTER, H. ; WALTER, T. ; BATZER, M. ; STEFENER, M. ; HEMPELMANN, R.: Electrodeposition of PEM Fuel Cell Catalysts by the Use of a Hydrogen Depolarized Anode. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 6261 – 6267
- [23] JUNG, A.: *Galvanoformen von nano-Nickel und nano-Invar*, Universität des Saarlandes, Diss., 2012
- [24] LEUW, D.H.: Fabrication of special purpose optical components. In: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 1442 (1991), S. 31–41
- [25] ELLIS, T.S. ; KAKARALA, N. ; PATEL, S.: Thermoplastic polyolefins (TPO) for slush molding of interior skins: Materials and processing requirements. In: *Society of Plastics Engineers, Automotive Thermoplastic Polyolefins (TPO) Global Conference 2005 2006* (2006), S. 36–58
- [26] MONZÓN, M. ; HERNÁNDEZ, P.M. ; BENÍTEZ, A.N. ; MARRERO, M.D. ; ÁLVAREZ, M.A. ; KEARNS, M.: An innovative electroforming process for oil heated rotational moulding tools. In: *2008 Proceedings of the 9th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis* 1 (2009), S. 185–191
- [27] HÄTTIG, J. ; KAUFHOLD, W.: Dashboards meet highest requirements: New market for slush-moulded skins made from TPU. In: *Kunststoffe Plast Europe* 91 (2001), Nr. 3, S. 16–17
- [28] JELINEK, T. W.: *Praktische Galvanotechnik*. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saalgau, 2005
- [29] GREEF, R. ; PEAT, R. ; PETER, L.M. ; PLETCHER, D. ; ROBINSON, J.: *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Ellis Horwood Limited, Chichester, 1985
- [30] ASHIRU, O.A.: Gelatin inhibition of a silver plating process. In: *Plating and Surface Finishing* 82 (1995), Nr. 4, S. 76–82

- [31] GEORGIEV, G. ; KAMENOVA, I. ; GEORGIEVA, V. ; KAMENSKA, E. ; HEMPELMANN, R. ; NATTER, H.: Poly(dimethylaminoethylmethacryloylpropanesulfonate)-suitable polymer additive for pulsed electrodeposition of nanocrystalline nickel. In: *Journal of Applied Polymer Science* 102 (2006), Nr. 3, S. 2967–2971
- [32] LEE, J.-W. ; JU, J.-B. ; KIM, J.-D.: Electrodeposition of palladium on the copper lead frame: Electrode reaction characteristics and the effects of primary additives. In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 24 (2007), Nr. 6, S. 960–964
- [33] REZAEI-SAMETI, M. ; NADALI, S. ; FALAHATPISHEH, A. ; RAKHSHI, M.: The effects of sodium dodecyl sulfate and sodium saccharin on morphology, hardness and wear behavior of CrWC nano composite coatings. In: *Solid State Communications* 159 (2013), Nr. 0, S. 18 – 21
- [34] SCHÜLER, K. ; PHILIPPI, B. ; WEINMANN, M. ; MARX, V. M. ; VEHOFF, H.: Effects of processing on texture, internal stresses and mechanical properties during the pulsed electrodeposition of nanocrystalline and ultrafine-grained Nickel. In: *Acta Materialia* 61 (2013), S. 3945–3955
- [35] COEY, J. M. D. ; HINDS, G.: Magnetic electrodeposition. In: *Journal of Alloys and Compounds* 326 (2001), Nr. 1-2, S. 238 – 245
- [36] COEY, J. ; RHEN, F. ; DUNNE, P. ; MCMURRY, S.: The magnetic concentration gradient force - Is it real? In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 11 (2007), S. 711–717
- [37] HINDS, G. ; COEY, J. M. D. ; LYONS, M. E. G.: Influence of magnetic forces on electrochemical mass transport. In: *Electrochemistry Communications* 3 (2001), Nr. 5, S. 215 – 218
- [38] MUTSCHKE, G. ; TSCHULIK, K. ; WEIER, T. ; UHLEMANN, M. ; BUND, A. ; FRÖHLICH, J.: On the action of magnetic gradient forces in micro-structured copper deposition. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), Nr. 28, S. 9060 – 9066
- [39] PULLINS, M.D. ; GRANT, K.M. ; WHITE, H.S.: Microscale Confinement of Paramagnetic Molecules in Magnetic Field Gradients Surrounding Ferromagnetic Microelectrodes. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 37, S. 8989–8994

-
- [40] TSCHULIK, K. ; CIERPKA, C. ; MUTSCHKE, G. ; GEBERT, A. ; SCHULTZ, L. ; UHLEMANN, M.: Clarifying the Mechanism of Reverse Structuring during Electrodeposition in Magnetic Gradient Fields. In: *Analytical Chemistry* 84 (2012), Nr. 5, S. 2328–2334
- [41] KRAUSE, A. ; KOZA, J. ; ISPAS, A. ; UHLEMANN, M. ; GEBERT, A. ; BUND, A.: Magnetic field induced micro-convective phenomena inside the diffusion layer during the electrodeposition of Co, Ni and Cu. In: *Electrochimica Acta* 52 (2007), Nr. 22, S. 6338 – 6345
- [42] BUND, A. ; KOEHLER, S. ; KUEHNLEIN, H.H. ; PLIETH, W.: Magnetic field effects in electrochemical reactions. In: *Electrochimica Acta* 49 (2003), Nr. 1, S. 147 – 152
- [43] DEVOS, O. ; OLIVIER, A. ; CHOPART, J.P. ; AABOUBI, O. ; MAURIN, G.: Magnetic field effects on nickel electrodeposition. In: *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998), Nr. 2, S. 401–405
- [44] MATSUSHIMA, H. ; NOHIRA, T. ; ITO, Y.: AFM Observation for Iron Thin Films Electrodeposited in Magnetic Fields. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004), S. C81 – C83
- [45] HINDS, G. ; SPADA, F.E. ; COEY, J.M.D. ; NÍ MHÍOCHÁIN, T.R. ; LYONS, M.E.G.: Magnetic Field Effects on Copper Electrolysis. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), S. 9487 – 9502
- [46] MATSUSHIMA, H. ; NOHIRA, T. ; MOGI, I. ; ITO, Y.: Effects of magnetic fields on iron electrodeposition. In: *Surface and Coatings Technology* 179 (2004), Nr. 2-3, S. 245 – 251
- [47] ISPAS, A. ; BUND, A. ; MATSUSHIMA, H. ; BOGANI, F. ; BOZZINI, B.: Electrodeposition of NiFe alloys in a magnetic field. In: *ECS Transactions* 3 (2007), S. 15 – 27
- [48] BUND, A. ; ISPAS, A.: Influence of a static magnetic field on nickel electrodeposition studied using an electrochemical quartz crystal microbalance, atomic force microscopy and vibrating sample magnetometry. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 575 (2005), Nr. 2, S. 221 – 228
- [49] KRAUSS, W. ; HOLSTEIN, N. ; KONYS, J.: Advanced electro-chemical processing of tungsten components for He-cooled divertor application. In: *Fusion Engineering and Design* 85 (2010), Nr. 10-12, S. 2257 – 2262. – Proceedings of the Ninth International Symposium on Fusion Nuclear Technology

- [50] KIM, B.H. ; NA, C.W. ; LEE, Y.S. ; CHOI, D.K. ; CHU, C.N.: Micro Electrochemical Machining of 3D Micro Structure Using Dilute Sulfuric Acid. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 54 (2005), Nr. 1, S. 191 – 194
- [51] WALTHER, B. ; SCHILM, J. ; MICHAELIS, A. ; LOHRENGEL, M.M.: Electrochemical dissolution of hard metal alloys. In: *Electrochimica Acta* 52 (2007), Nr. 27, S. 7732 – 7737
- [52] BASSU, M. ; SURDO, S. ; STRAMBINI, L. M. ; BARILLARO, G.: Electrochemical Micromachining as an Enabling Technology for Advanced Silicon Microstructuring. In: *Advanced Functional Materials* 22 (2012), Nr. 6, S. 1222–1228
- [53] ALLONGUE, P. ; JIANG, P. ; KIRCHNER, V. ; TRIMMER, A. L. ; SCHUSTER, R.: Electrochemical Micromachining of p-Type Silicon. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 38, S. 14434–14439
- [54] CHOI, S.H. ; RYU, S.H. ; CHOI, D.K. ; CHU, C.N.: Fabrication of WC micro-shaft by using electrochemical etching. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 31 (2007), Nr. 7-8, S. 682–687
- [55] SENTHILKUMAR, C. ; GANESAN, G. ; KARTHIKEYAN, R. ; SRIKANTH, S.: Modelling and analysis of electrochemical machining of cast Al/20 In: *Materials Science and Technology* 26 (2010), Nr. 3, S. 289–296
- [56] PEMTEC SNC: *PECM Basics - Verfahrenspräsentation*
- [57] FARADAY, M.: Experimental Researches in Electricity. Seventh Series. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 124 (1834), S. 77–122
- [58] HAMANN, C.H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [59] SCHUSTER, R.: Electrochemical Microstructuring with Short Voltage Pulses. In: *ChemPhysChem* 8 (2007), Nr. 1, S. 34–39
- [60] RAJURKAR, K.P. ; KOZAK, J. ; WEI, B. ; MCGEOUGH, J.A.: Study of Pulse Electrochemical Machining Characteristics. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 42 (1993), Nr. 1, S. 231 – 234

-
- [61] LOHRENGEL, M.M. ; ROSENKRANZ, C. ; KLÜPPEL, I. ; MOEHRING, A. ; BETTERMANN, H. ; VAN DEN BOSSCHE, B. ; DECONINCK, J.: A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities. In: *Electrochimica Acta* 49 (2004), Nr. 1718, S. 2863 – 2870
- [62] MOEHRING, A.: *Entwicklung einer elektrochemischen Mikrodurchflussszelle zur Untersuchung des Elektrochemischen Senkens (ECM, Electrochemical Machining)*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 2004
- [63] BREITER, M. ; GUGGENBERGER, T.: Über die Elimination der Widerstandsüberspannung an drahtförmigen Elektroden mittels der Methode der Abstandsvariation. In: *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 60 (1956), Nr. 6, S. 594–603
- [64] BRITZ, D.: iR elimination in electrochemical cells. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 88 (1978), Nr. 3, S. 309–352
- [65] SLUYTERS-REHBACH, M.: Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation - Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions. In: *Pure and Applied Chemistry* 66 (1994), S. 1831–1891
- [66] ARDENNE, M.: Das Elektronen-Rastermikroskop. In: *Zeitschrift für Physik* 109 (1938), Nr. 9-10, S. 553–572
- [67] REIMER, L. ; PFEFFERKORN, G.: *Raster-Elektronenmikroskopie*. Springer-Verlag, Berlin, 1977
- [68] REICHELT, R.: Scanning Electron Microscopy. In: HAWKES, P.W. (Hrsg.) ; SPENCE, J.C.H. (Hrsg.): *Science of Microscopy*. Springer New York, 2007, S. 133–272
- [69] SPIESS, L. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner, Wiesbaden, 2005
- [70] SCHERRER, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 2 (1918), S. 98 – 100

- [71] WARREN, B.E. ; AVERBACH, B.L.: The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns. In: *Journal of Applied Physics* 21 (1950), S. 595 – 599
- [72] WARREN, B.E. ; AVERBACH, B.L.: The Separation of Cold-Work Distortion and Particle Size Broadening in X-Ray Patterns. In: *Journal of Applied Physics* 23 (1952), S. 497
- [73] RIETVELD, H.M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. In: *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969), Jun, Nr. 2, S. 65–71
- [74] JOSELL, D. ; WHEELER, D. ; MOFFAT, T.P.: Superconformal Electrodeposition in Vias. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 5 (2002), Nr. 4, S. C49–C52
- [75] MOFFAT, T.P. ; WHEELER, D. ; EDELSTEIN, M.D. ; JOSELL, D.: Superconformal film growth: Mechanism and quantification. In: *IBM Journal of Research and Development* 49 (2005), Nr. 1, S. 19–36
- [76] MOFFAT, T.P. ; BONEVICH, J. E. ; HUBER, W.H. ; STANISHEVSKY, A. ; KELLY, D.R. ; STAFFORD, G.R. ; JOSELL, D.: Superconformal Electrodeposition of Copper in 500-90 nm Features. In: *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000), S. 4524 – 4535
- [77] BUND, A. ; ISPAS, A.: Nucleation and Growth of Metal Layers under the Influence of a Magnetic Field. In: *ECS Transactions* 13 (2008), Nr. 16, S. 1–7
- [78] BUND, A. ; ISPAS, A. ; MUTSCHKE, G.: Magnetic field effects on electrochemical metal depositions. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 9 (2008), Nr. 2
- [79] ISPAS, A. ; MATSUSHIMA, H. ; BUND, A. ; BOZZINI, B.: Nucleation and growth of thin nickel layers under the influence of a magnetic field. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 626 (2009), Nr. 1-2, S. 174–182
- [80] KOZA, J.A. ; MOGI, I. ; TSCHULIK, K. ; UHLEMANN, M. ; MICKEL, C. ; GEBERT, A. ; SCHULTZ, L.: Electrocrystallisation of metallic films under the influence of an external homogeneous magnetic field – Early stages of the layer growth. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), Nr. 22, S. 6533 – 6541

-
- [81] TSCHULIK, K. ; YANG, X. ; MUTSCHKE, G. ; UHLEMANN, M. ; ECKERT, K. ; SUEPTITZ, R. ; SCHULTZ, L. ; GEBERT, A.: How to obtain structured metal deposits from diamagnetic ions in magnetic gradient fields? In: *Electrochemistry Communications* 13 (2011), Nr. 9, S. 946 – 950
- [82] HALL, E.O.: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 64 (1951), Nr. 9, S. 747
- [83] PETCH, N. J.: The cleavage strength of polycrystals. In: *The Journal of the Iron and Steel Institute* 174 (1953), S. 25–28
- [84] HUAIQIAN, B. ; JIAWEN, X. ; YING, L.: Aviation-oriented Micromachining Technology – Micro-ECM in Pure Water. In: *Chinese Journal of Aeronautics* 21 (2008), Nr. 5, S. 455 – 461
- [85] PAVLINICH, S.P. ; MANNAPOV, A.R. ; GIMAEV, N.Z. ; ZAITSEV, A.N.: Electrochemical shaping of aerodynamic seal elements. In: *Russian Aeronautics (Iz VUZ)* 51 (2008), Nr. 3, S. 330–338
- [86] DHOBE, S. D. ; DOLOI, B. ; BHATTACHARYYA, B.: Analysis of surface characteristics of titanium during ECM. In: *International Journal of Machining and Machinability of Materials* 10 (2011), Nr. 4, S. 293–309
- [87] AURICH, J.C. ; DORNFELD, D. ; ARRAZOLA, P.J. ; FRANKE, V. ; LEITZ, L. ; MIN, S.: BurrsAnalysis, control and removal. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 58 (2009), Nr. 2, S. 519 – 542
- [88] ZABEL, A. ; HEILMANN, M.: Deep hole drilling using tools with small diametersProcess analysis and process design. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 61 (2012), Nr. 1, S. 111 – 114
- [89] FAN, Z.-W. ; HOURNG, L.-W.: Electrochemical micro-drilling of deep holes by rotational cathode tools. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 52 (2011), Nr. 5-8, S. 555–563
- [90] LU, Y. ; LIU, K. ; ZHAO, D.: Experimental investigation on monitoring interelectrode gap of ECM with six-axis force sensor. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 55 (2011), Nr. 5-8, S. 565–572
- [91] WEINMANN, M. ; JUNG, A. ; NATTER, H.: Magnetic field-assisted electroforming of complex geometries. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013), Nr. 10, S. 2721–2729

- [92] WEINMANN, M. ; WEBER, O. ; BÄHRE, D. ; MUNIEF, W. ; SAUMER, M. ; NATTER, H.: Photolithography Electroforming Pulse Electrochemical Machining: An Innovative Process Chain for the High Precision and Reproducible Manufacturing of Complex Microstructures. In: *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2014), S. 3917–3927
- [93] LORENZ, H. ; DESPONT, M. ; FAHRNI, N. ; BRUGGER, J. ; VETTIGER, P. ; RENAUD, P.: High-aspect-ratio, ultrathick, negative-tone near-UV photoresist and its applications for MEMS. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 64 (1998), Nr. 1, S. 33 – 39
- [94] KOZAK, J. ; RAJURKAR, K.P. ; MAKKAR, Y.: Selected problems of micro-electrochemical machining. In: *Journal of Materials Processing Technology* 149 (2004), Nr. 1-3, S. 426–431
- [95] WESTLEY, J.A. ; ATKINSON, J. ; DUFFIELD, A.: Generic aspects of tool design for electrochemical machining. In: *Journal of Materials Processing Technology* 149 (2004), Nr. 1-3, S. 384–392
- [96] DOMANOWSKI, P. ; KOZAK, J.: Inverse problems of shaping by electrochemical generating machining. In: *Journal of Materials Processing Technology* 109 (2001), Nr. 3, S. 347–353
- [97] LIU, G.H. ; LI, Y. ; CHEN, X.P. ; LV, S.J.: Research on Side-Insulation of Tool Electrode for Micro Electrochemical Machining. In: *Advanced Materials Research* 60-61 (2009), S. 380–387
- [98] LIU, Y. ; ZHU, D. ; ZENG, Y. ; YU, H.: Development of microelectrodes for electrochemical micromachining. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 55 (2011), Nr. 1-4, S. 195–203
- [99] PETERS, M. ; KUMPFERT, J. ; WARD, C.H. ; LEYENS, C.: Titanium Alloys for Aerospace Applications. In: *Advanced Engineering Materials* 5 (2003), Nr. 6, S. 419–427
- [100] GONZÁLEZ, J.E.G. ; MIRZA-ROSCA, J.C: Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 471 (1999), Nr. 2, S. 109 – 115
- [101] KLOCKE, F. ; ZEIS, M. ; KLINK, A. ; VESELOVAC, D.: Experimental Research on the Electrochemical Machining of Modern Titanium- and Nickel-based Alloys for Aero Engine Components. In: *Procedia CIRP* 6 (2013), Nr. 0, S. 369 – 373

- [102] POURBAIX, M.: Electrochemical corrosion of metallic biomaterials. In:
Biomaterials 5 (1984), Nr. 3, S. 122 – 134

Magnetic field-assisted electroforming of complex geometries

In der folgenden Publikation wurde ein neues Verfahren zur Abscheidung komplexer dreidimensionaler Geometrien mit Magnetfeldunterstützung entwickelt. Mögliche Anwendungsgebiete sind dickwandige Bauteile, wie sie z.B. als Formen im Automobilbau oder im Flugzeugbau verwendet werden.

Ein wesentliches Problem bei der Herstellung solcher Formen spielen tiefe Nuten und Hinterschneidungen. Durch Massetransportprobleme und Abschirmungseffekte kommt es an diesen Stellen zu einer stark verringerten Abscheiderate. Im fertigen Bauteil macht sich dies durch eine reduzierte Wandstärke bemerkbar. Dadurch sind diese Stellen bevorzugte Punkte für das Materialversagen im Anwendungsfall.

Im Rahmen der Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch das gezielte Anbringen von Permanentmagneten im Badmodell die Abscheiderate signifikant erhöht werden konnte. Darüber hinaus hat das Magnetfeld einen Einfluss auf die Kristallitgröße des abgeschiedenen Materials und beeinflusst damit neben der Abscheidungsdicke auch die Materialeigenschaften im gewählten Bereich. Zuerst publiziert im Journal of Solid State Electrochemistry (2013) 17: 2721-2729 (DOI: 10.1007/s10008-013-2172-6) unter www.springerlink.de

Magnetic field-assisted electroforming of complex geometries

M. Weinmann, A. Jung, H. Natter*

Saarland University, Physical Chemistry, Campus Geb. B2 2, D-66123 Saarbrücken (Germany)

*corresponding author: h.natter@mx.uni-saarland.de, Tel.: 0049-681-302 3029, Fax: 0049-681-302 4759

Abstract

A new magnetic field-enhanced electroforming process for complex 3D structures was presented. The procedure was optimized for the electroforming of thick-walled nickel tools used in automotive or aerospace manufacturing. It was shown that the variation of the current density and also the use of leveling agents are not suitable for the filling of notches or for the homogeneous growth of undercuts. The problem was solved by the superposition of the electrochemical deposition process with a magnetic field. The authors developed a procedure with permanent magnets positioned in the backing of the cathode. It could be shown that the local magnetic field enhances the local metal deposition rate. This work demonstrates the homogeneous notch-filling in dependence of the magnetic field strength, the position of the magnetic field sources and the material of cathode backing. Beside the influence on the deposition rate, a superposed magnetic field also enhances the material properties of deposited metals. Investigations on grain size and hardness were performed in relation to applied magnetic field.

Keywords Electrodeposition, Electroforming, Nickel, Magnetochemistry

Introduction

In the automotive, aerospace, or microsystem industry, the serial production of many metal-based products or parts of systems with complex geometries or small dimensions can only be realized by electrochemical methods, because their production with mechanical procedures and casting or die-casting techniques is too expensive, time consuming or elaborate. Furthermore, it can be more sophisticated to produce a positive of a part than a negative one. Using a negative form as a cathode, electroforming provides the desired positive part. So a cost-efficient process can be established. Electrochemical machining (ECM) [1] is a suitable procedure, but only small parts with a maximum dimension of 100 cm^2 can be prepared. Further disadvantages of ECM are extremely high machining- and tooling costs. Electroforming (EF) is a second alternative for the production of special parts with defined mechanical properties [2]. It enables the electrochemical deposition of metallic parts with nanometer dimensions as well as very large parts in the range of 1-2 m. The thickness of the parts can be controlled from submicron up to 6-10 mm.

The electroforming of microstructures used for chip production is well understood and established. The superfilling process [3–5] used for the production of micron-sized chip interconnectors works with low molecular weight leveling agents (e.g. thiourea, benzotriazole) [6] which absorb on high-energy surfaces or with large suppressor molecules (e.g. polyethylene glycol, polypropylene glycol) [7] that make a steric hindrance by blocking free exposed surfaces. Also, a combination of both is possible [8]. The maximum thickness which can be reached with this process is in the range of $200\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$. The method is not feasible for large-scale geometries and part thicknesses in the millimeter range because the organic additives, which can be degraded during the deposition, have a strong influence on the filling properties. Another problem is the mechanism of action of organic additives. In contrast to small through-silicon via geometries, here even the large suppressor molecules can diffuse into the notch and impede the deposition process.

Several methods [9] were developed for the preparation of large geometries with wall thicknesses in the range of 3-6 mm. Flat geometries can be easily electroformed, but structures like notches with a small diameter-to-depth-ratio are difficult to fill. Disturbances in mass transport and electrical shielding effects arising from the geometry influence the deposition process in some localized areas and lead to a reduced deposit thickness. Inside the notches, typical bottleneck structures were formed due to an inhomogeneous

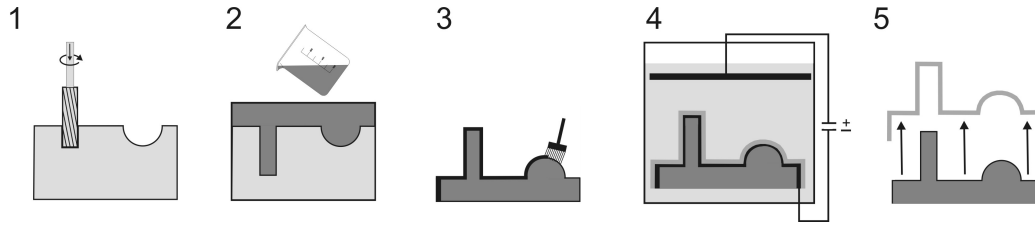


Fig. 1: Scheme of a typical electroforming process

metal growth. The wall thickness in such critical geometries is only a tenth of the remaining one, and therefore, the strength is strongly reduced. The abovementioned areas are weak spots in the entire component. This deteriorated mechanical property causes serious lifetime problems in industrial applications. For this reason very elaborate and cost-extensive procedures are necessary for repairing the destroyed machine parts or tools.

A possible filling approach for notches could be the embedding of metallic parts like wires: In a first step, the filling process starts with the deposition of a thin metallic layer all over the cathodic surface. In a second step, the plating process will be interrupted and the notches were nearly completely filled with metallic wires by a press-in operation. The last step should be the filling of the intersections between the wires by electrodeposition. The practice shows that the metal deposition takes place onto the surface of the wires. Thereby, the wires were not mechanically bound to the walls of the notch, and additionally, voids and cracks were formed inside. A lifetime extension of such parts was not observed due to crack propagation inside the notches. A second way is the local increase of the deposition rate which can be realized, e.g., by using an auxiliary anode with an independent electrical circuit in front of the notch. This method enhances the local current density resulting in an increased deposition rate and reduces the shielding effect [9], but the procedure is very elaborate and can only be applied to small parts.

Another approach to the notch-filling problem is the addition of organic additives like leveling agents [10] – but in most cases it leads to embrittlement of the deposit due to incorporation of the additive. Additionally very complicated and expensive procedures were required to keep the concentration of the organic agents on a constant level.

Summarizing the present situation the homogeneous electroforming of large parts with complex geometries (e.g. notches) or undercuts is still an unsolved problem.

The goal of the presented work is to demonstrate a new method for the electroforming of thick-walled deposits prepared according to the process which is schematically shown in Fig. 1: The model of a tool is produced with me-

chanical methods (step 1). The second step is the production of a cast made of polymeric resin by removing the cured resin from the mold. Subsequently, the cast is covered with a conductive layer (step 3). In an electrodeposition process the model will be covered with a 3-4 mm thick nickel layer (step 4). Finally, the electroformed tool can be removed from the form (step 5).

In literature it is known that a superposed magnetic field increases the deposition rate [11–14]. By positioning permanent magnets directly behind the cathode, the deposit thickness is locally raised. In contrast to organic additives this technique influences only a local part of the deposit and causes no chemical impurities in the bath. A global influence of a local magnetic field can be neglected because the magnetic field only acts on a short range. Hence, the wall thickness of critical geometries can be locally controlled. The magnetic field can hereby be generated by a permanent magnet or by an electromagnet. The decision which kind of magnet should be used depends on the specific application.

Experimental

All samples investigated in this paper were produced by galvanostatic deposition from a commercial nickel sulfamate electrolyte with a Ni^{2+} -concentration of 76 g/L (Enthone GmbH, Langenfeld, Germany). The solution was tempered at 40 °C and adjusted to pH 3.8 by adding sulfamic acid. The bath volume varied from 4 to 35 L depending on the scale of the deposited sample. The typical desposition setup was a 4-L bath and flat sample geometries with an area of 100 cm². The cathode was made from a resin and coated with an electrically conductive adhesive (Ag Paste L204N, Ferro GmbH, Frankfurt am Main, Germany). The sacrificial anode consisted of a nickel-filled basket made of a titanium mesh. For generating the magnetic fields NdFeB permanent magnets ($B_r = 1.35 - 1.44\text{T}$, Webcraft GmbH, Gottmadingen, Germany), magnetic tapes containing strontiumferrite (Flexo 180, $B_r = 265\text{mT}$, Schallenkammer Magnetsysteme, Rimpf, Germany), or a Bruker B-E10 f (Bruker, Karlsruhe, Germany) electromagnet were used. Magnetic field strengths up to 1.25 T could be realized with the electromagnet. The permanent magnets were directly placed in the resin of electrode backing. There was a few-micron-thick resin layer between magnets and the conductive adhesive layer. Using the electromagnet, the whole deposition setup was placed in the gap of the electromagnet. Typical current densities were in the range of 20 mA/cm² and belong to deposition rates of 23 $\mu\text{m/h}$ by an average current efficiency of 97

%. The deposition time depends on the deposit thickness. For deposits with a thickness of about 4 mm, the plating time was about one week, whereas thin films can be deposited in several hours. Magnetic fields were measured using a Brockhaus BGM 101 teslameter (Dr. Brockhaus Messtechnik GmbH & Co. KG, Lüdenscheid, Germany). In order to perform a magnetic field mapping on top of the cathode surface, the surface was scanned with an axial hall probe using a grid of 5 mm.

The influence of a magnetic field on the deposition process itself was investigated by cyclovoltammetric and chronopotentiometric measurements using a Biologic SP150 potentiostat (BioLogic SAS, Claix, France). As substrate, vitreous carbon, mechanically polished up to 3 μm , was used. Cyclovoltammetry scans with a scan rate of 50 mV/s in a potential range from -1.0 to 0.5 V (vs. Ag/AgCl reference electrode) and chronopotentiometric measurements at a current of -10 mA for 5 minutes were performed.

The notch filling efficiency was measured with a Nikon optical microscope type SMZ 800. For a better comparison of different samples the following characteristic parameters (see Fig. 2) were introduced: The wall-thickness at the bottom of the notch (WT_b) and the thickness at half height (WT_{hm}) are the regarded positions. The analysis was done by image processing software. In the case of different wall thicknesses for the left and right wall of the notch, the arithmetic mean was used.

For scanning electron microscopy (SEM) a JEOL JSM-7000 F (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) was used. All images were recorded in electron backscatter contrast.

The Vickers micro-hardness was investigated with a V-100A hardness tester (LECO, St. Joseph, USA) at an indentation force of 196.1 N.

The nanostructural parameter like crystallite size (D_v), crystallite size distribution, and microstrain (ϵ) were measured by X-ray diffraction (XRD). X-ray pattern were recorded with a PANalytical X'Pert Pro diffractometer (PANalytical, Almelo, Netherlands) with θ/θ geometry. Secondary monochromated $\text{CuK}\alpha_{1/2}$ radiation was used. Samples for XRD measurements were plated on polished copper electrodes (diameter: 12 mm) with (250 mT and 500 mT) and without magnetic fields. A plating current of -10 mA was applied. The thicknesses of the resulting nickel coatings are 50 μm . The X-ray diffraction pattern were evaluated by the Warren-Averbach method [15–17]. For resolution correction a LaB_6 -standard was used. The crystallite size distribution was expressed in terms of a lognormal distribution with the characteristic parameters μ (related to the median) and σ (related to the width).

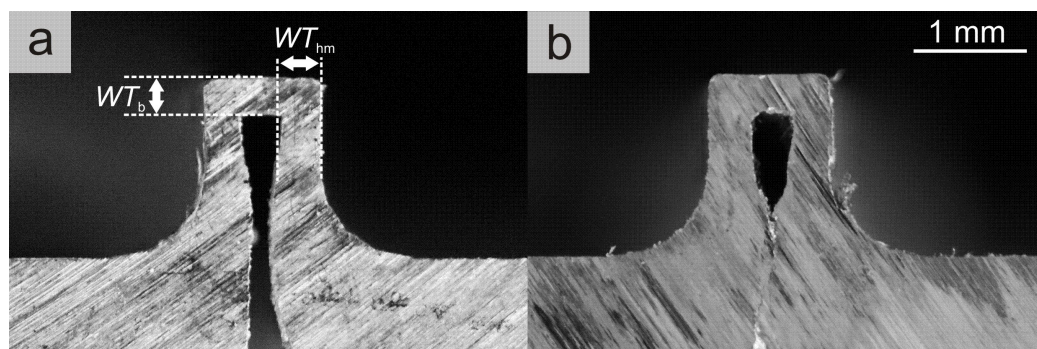


Fig. 2: Microscopy of a notch after electroforming without (a) and with (b) superposed magnetic field

Results and discussion

The most important step in electrochemical deposition processes is the transport of the metal ions from the bulk electrolyte to the surface of the electrode. There are three main forces which are responsible for the transport of the ions:

1. Convection due to thermal and density gradients
2. Migration due to the applied electrical field
3. Diffusion due to concentration gradients

In the presence of a superposed magnetic field, some additional effects have to be considered which were described by Fahidy [12]. Generally, the mass transport [11, 18, 19] or the reaction kinetics [20–22] of an electrochemical reaction could be influenced by the magnetic field. As reported in the literature, the latter effect can only be observed for magnetic flux densities above 530 mT. For this reason we do not expect an influence on the reaction kinetics for weak magnetic fields used for the present investigations.

In a first experiment a flat geometry with a standard notch (diameter-depth-ratio: 0.5, base curvature radius: 1.5 mm) was electroformed in a nickel bath with and without a magnetic support (NdFeB permanent magnet). Figure 2 shows the experimental results.

It can be clearly seen that the deposit geometry shows a bottle-neck struc-

ture. WT_b is about $550\ \mu\text{m}$ which corresponds to the half of the notch diameter and WT_{hm} is $703\ \mu\text{m}$. The notch with the permanent magnet at the bottom has a WT_b of $590\ \mu\text{m}$ and a WT_{hm} of $710\ \mu\text{m}$. The use of the magnet causes a locally preferred deposit growth – but some pores still remain. This result shows that the superposed magnetic field is responsible for the increased wall thickness due to an enhanced mass transport.

Possible reasons are:

1. A force on the ions due to a gradient in magnetic field (field gradient force) [11].
2. A micro stirring effect was induced by the Lorentz force which decreases the diffusion layer thickness [12].

The stirring of the electrolyte takes place at different scales. On the one hand, if the magnetic and electric fields are not parallel, there is a global stirring of the electrolyte induced by Lorentz force $F_L = q(E + v \times B)$. This effect is called macromagnetohydrodynamic (MHD) effect. On the other hand, there is also a magnetic stirring in the parallel case. However, a closer look outlines that on a local scale there are also nonparallel field lines. Hence, in a localized place, the Lorentz force can act and induce a stirring. This local effect is called micro-MHD effect [23]. The effects of these phenomena on the diffusion layer were investigated by Krause et al. [24]. In addition to the Lorentz force there are some other forces that can act on ions in a superposed magnetic field during deposition like paramagnetic gradient force and field gradient force [11]. Coey et al. [25] showed that a force due to a concentration gradient of paramagnetic ions does not exist in aqueous electrolytes as nickel sulfamate electrolytes used in these investigations. The paramagnetic gradient force is to be considered only for ferrofluids. So the field gradient force, as a second acting one, is the only one that has to be considered. In this case a higher mass flow of paramagnetic ions to the cathodic surface can be found and an enhanced deposition rate can be observed. Tschulik et al. [26] showed that this force is responsible for an increased deposition rate of paramagnetic ions on a substrate.

In order to investigate the effect of a magnetic field on electrodeposition, cyclic voltammetric and chronopotentiometric measurements were performed under different magnetic fields perpendicular to the electric field resulting from the polarization (Fig. 3). The corrosion potential (E_{corr}) and the corrosion current (I_{corr}) were received by a Tafel plot evaluation. Further the charge of the stripping peak ($Q_{stripping}$) was calculated by integrating the

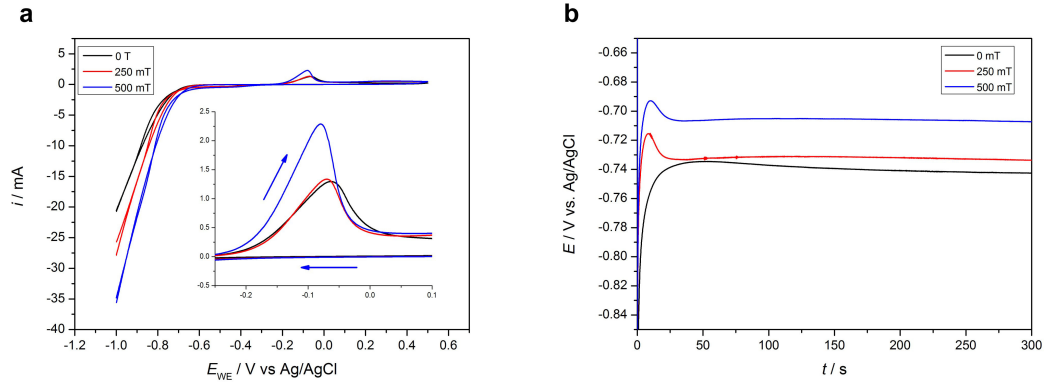


Fig. 3: Cyclovoltammograms (a) and chronopotentiograms (b) of nickel sulfamate at different magnetic fields

i-t-curve between E_{corr} and the E_{max} (500 mV vs. Ag/AgCl). Also, a slight peak shift of the passivation potential (E_{pass}) can be observed. All values are summarized in Table 1.

It can be observed that $Q_{stripping}$ increases with increasing magnetic field

B / T	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$Q_{stripping}$ (mC)	E_{pass} (mV)
0	- 286	7.5	5.78	- 60
0.250	- 285	7.1	7.37	- 68
0.500	- 279	12.0	9.47	- 80

Table 1: Results of stripping experiments performed under different magnetic field strengths (B).

strength. Assuming that the nickel stripping peak area is a function of the amount of nickel atoms, which were dissolved during the stripping reaction, we conclude that the magnetic field has also an influence on the nickel deposition rate. A possible explanation for this effect could be founded in enhancement of the Lorentz force with increasing magnetic field strength. The present experimental setup enables a very homogeneous magnetic field, and therefore, the field gradient force can be neglected.

The corrosion currents of samples prepared without a magnetic field and with a magnetic field strength of 250 mT have nearly the same values, whereas j_{corr} of the sample prepared with the highest magnetic field strength is increased by 40 %. In acidic electrolytes, the formation of very dense passive layers is hindered because $\text{Ni}(\text{OH})^+$ species are not stable in these media [27]. The j_{corr} value of a measured sample is related to the corrosion stability. In our

case this behavior can be explained with the nanostructure of the sample. As shown in Table 2, the crystallite size decreases with increasing magnetic field. It is well known that compared to the microstructured materials the nanostructured ones contain a higher amount of grain boundaries per volume unit. Grain boundaries are less stable and therefore more reactive than the bulk material. For this reason we observe an increase in corrosion current. This behavior was also observed by Qin et al. [28]. The microstrain content increases with increasing magnetic field strength used for electrodeposition. The magnetic field causes a texturing of the cubic lattice and therefore the crystal structure was distorted resulting in a mismatch of the atomic planes. The crystallite size distribution can be calculated by a Warren-Averbach analysis. The σ parameter which is related to the width and the asymmetry of the distribution increases with increasing magnetic field strength. An explanation for this behavior could be the formation of new nucleation sites due to strong lattice distortions which leads to an inhomogeneous crystallite growth.

Furthermore, the increasing magnetic field strength causes also a very slight

B (T)	D_v (nm)	μ (nm)	σ	ϵ (%)
0	107	71.6	1.13	0.093
0.250	78	55.3	1.36	0.14
0.500	56	40.2	1.55	0.37

Table 2: Nanostructural characterization of nickel deposits prepared with and without magnetic field

shift of the passivation potential. In the literature [29, 30] it was reported that the nanostructure of the nickel influences the passivation potential. Reducing the crystallite size from micrometer range to the nanometer range, a peak shift of 200-300 mV was reported. In the present experiments only a very small peak shift of 20 mV was found for samples prepared at 0 and 500 mT. For E_{corr} similar results can be found. The trend of the potential shift follows the structure dependence of the passivation potential described in the literature, but the slight E_{pass} shift observed in our experiments is very low because the crystallite size is in the range of 60-110 nm.

As mentioned before, the cathodic or anodic current which can be measured for nickel deposition or nickel dissolution by cyclic voltammetry correlates with the number of involved nickel ions and is influenced by the strength of a magnetic field. Due to the relative less noble behavior of nickel, the metal deposition is always accompanied by hydrogen codeposition. Beside

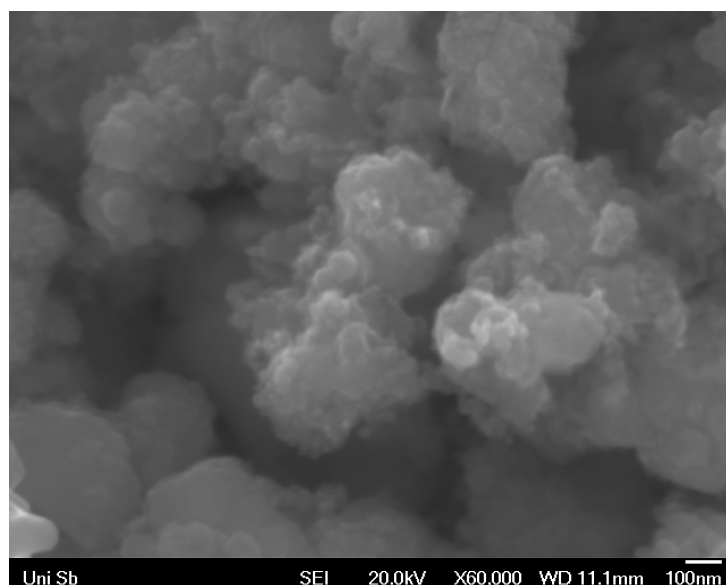


Fig. 4: SEM of magnetic particles extracted from the resin

the nickel deposition, also the hydrogen evolution reaction (HER) is affected by the superposed magnetic field. Bund and Ispas showed for galvanostatic depositions that there is only a small influence of the magnetic field on the HER [20]. Nickel deposition and HER are both influenced by an enhanced mass transport. Due to the activation- or mixed-controlled nickel deposition a more negative potential only results in an enhanced nickel reduction and not in an enhanced HER. So there are two different mechanisms influencing nickel deposition and hydrogen evolution. Both reactions are enhanced by the MHD effect, but additionally, nickel deposition is enhanced by a more negative potential. So a higher current efficiency can be estimated for increasing magnetic fields.

Figure fig:CV b shows chronopotentiometric measurements for a deposition current of -10 mA/cm^2 at different magnetic field strengths. With an increasing magnetic field strength, the deposition potential is shifted to more positive values. In this case a higher deposition rate can be assumed. These results are in accordance with Bund and Ispas. [20].

The proof of hypothesis 1 is possible by the use of a paramagnetic electrode backing containing ferromagnetic particles (e.g., iron particles) whereas a local homogeneous magnetic field was applied. Figure 4 shows the particle structure of the magnetic particles dispersed in the resin. The particles are agglomerated and consist of primary particles in the range of 50-100 nm.

After the polymerization, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) studies (Fig. 5) were performed to characterize the particle distribution in the

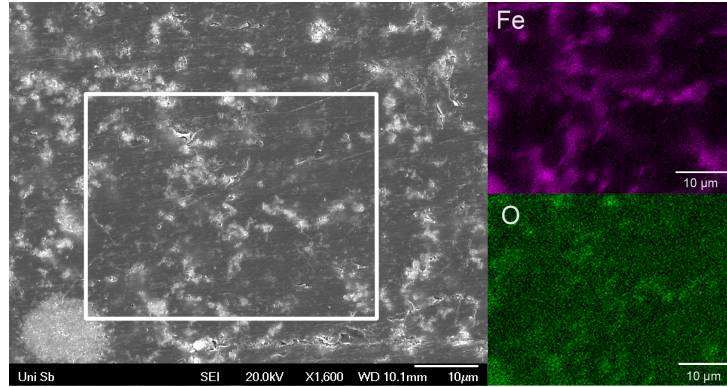


Fig. 5: SEM image of the surface of a polymerized sample (left) and the corresponding iron- and oxygen EDX-mappings (right). The *white square* indicates the measured area of the EDX mappings

electrode backing. In the iron EDX mapping, relatively large iron particle agglomerates, which were separated by the resin matrix, can be observed. This microstructure of the particle agglomerates in the resin matrix causes a magnetic field gradient.

The magnetic field strength mapping of an electrode surface with a paramagnetic backing without ferromagnetic particles is presented in Fig. 6 a. The notch is placed in horizontal direction between $y=22$ and 23 mm. An inhomogeneous distribution of the magnetic field strength can be observed, whereas the sample with the ferromagnetic particles containing support (Fig. 6 b) shows a very homogeneous magnetic field strength distribution. Investigating the distribution of magnetic field strength, it is obvious that the magnetic field is limited to the area all around the notch, where the permanent magnets are placed. Only in this region an influence of the magnetic field on the deposition process is possible. The magnetic particles in the cathode backing cause a field gradient force increasing the deposition rate.

For testing the influence of the electrode backing filled with ferromagnetic iron particles (Fig. 5), two different samples were prepared. Figure 6 reveals that the ferromagnetic particles in the electrode backing influence the magnetic field strength. The corresponding cross sections of filled notches prepared with a plain paramagnetic and a ferromagnetic particle containing electrode backing, respectively, are shown in Fig. 7 a, b. The influence of the ferromagnetic particles in the electrode backing is indicated by the WT_{hm} values: $723\text{ }\mu\text{m}$ for the sample in Fig. 7 a and $775\text{ }\mu\text{m}$ for the sample in Fig. 7 b were measured, respectively. Within the accuracy of measurement, the WT_b values are in the same order.

The effect can be explained by a higher magnetic field and therefore a higher

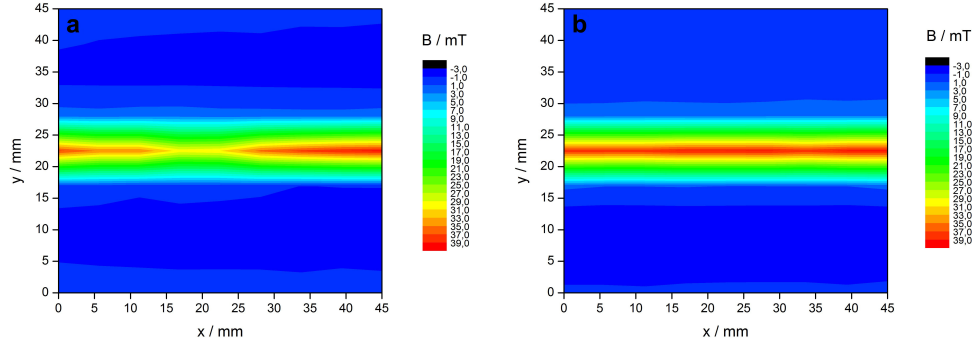


Fig. 6: Surface magnetic field strength of a cathode without (a) and with (b) ferromagnetic particles in a paramagnetic electrode backing

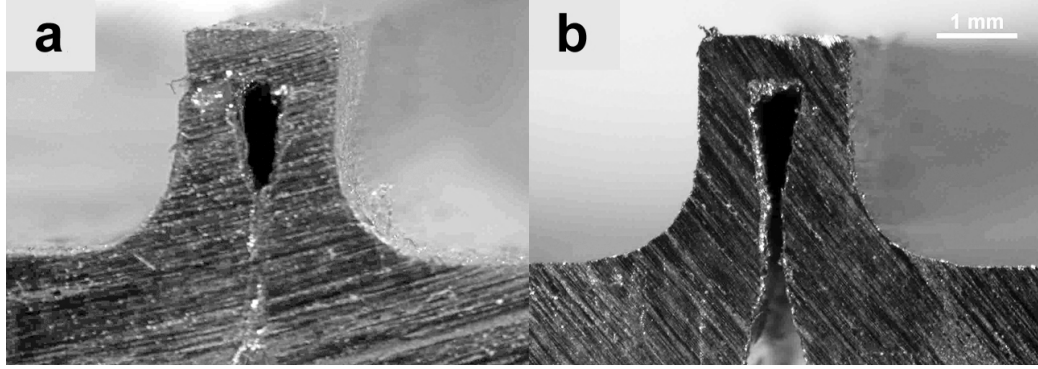


Fig. 7: Notch filling experiments using a paramagnetic electrode support (a) and a paramagnetic electrode support with ferromagnetic particles (b)

local deposition rate of nickel ions resulting in an increased wall thickness. WT_b of a sample without ferromagnetic particles in the backing is nearly of the same order as WT_b of a sample deposited on an electrode with a backing containing ferromagnetic particles. This indicates that nearly the same amount of nickel ions reaches the bottom of the notch. A significant difference can be detected in the WT_{hm} values. The ferromagnetic particles of the electrode backing increase the permeability, and therefore, the mass flow of the nickel ions was increased according to the higher current density. Most of the nickel ions were deposited at the side walls of the notch and do not reach the bottom. For this reason the WT_{hm} values of deposits on the ferromagnetic particle-supported electrodes are much bigger than that of the plain electrodes. As mentioned above, the increased deposition rate of nickel in a magnetic field can be explained by two different effects. For a homoge-

neous magnetic field, the MHD effect enhances the transport of nickel ions to the cathode. Expecting a mixed-controlled deposition process, the deposition rate is enhanced. Beside this effect, the cathode in our special case consists of ferromagnetic particles in a resin matrix. This causes additionally an effect of field gradient forces acting on the ions for the cathode backing material used in this study. According to the gradient in the magnetic field, a force acts on charged particles and transports them to the cathode.

As discussed, the magnetic field strength has an influence on the ionic mass transfer, and therefore the deposition rate should be a function of it. Two deposits were prepared with magnetic field strengths of 40 and 240 mT. The results are shown in Fig. 8. The homogeneity of the deposit prepared with a low magnetic field strength (magnetic tape) is much higher than that of a sample prepared with a six times higher magnetic (NdFeB permanent magnet) field. Fig. 8 a (right) shows only a few pores at the bottom of the notch. The cover layer has a very low porosity, whereas the sample in Fig. 8 b has a high porosity in the cover layer as well as inside the notch. An uncontrolled local growth takes place on the surface of the cover layer.

It was obvious that a strong magnetic field has a negative influence on the deposition process because the deposition rate of nickel is too high. Hence, a local uncontrolled growth can be found in areas with high magnetic fields. Moreover, the notch filling is inhomogeneous. Compared to nonmagnetic deposition, the nickel deposition rate is increased, but the notch filling properties are poor. A lower magnetic field should be preferred for the filling of complex geometries.

A superposed magnetic field also influences the microstructure of deposited metals. A comparison of grain size of the material from an area superposed with magnetic field (NdFeB magnet) and without magnetic field showed that a reduction of grain size of 20 % can be reached. Using the linear intercept method [31], the image was covered with a mesh of lines. The intersection of each grain boundary with the line was marked. The grain size results from dividing the length of the lines by the number of intersections. In Fig. 9, an average grain size of 1,440 nm for magnetic field supported deposition and 1,840 nm for nonmagnetic deposition could be found. In agreement with these results, there is an increase of hardness for areas superposed with a magnetic field.

To investigate the influence of a magnetic field on the hardness, the magnetic field was determined for different deposition parameters. The results are presented in Table 3. For each sample, the hardness was determined in an area superposed with a defined magnetic field and without it.

The hardness was measured by the Vickers hardness test using a force of 196.1 N. The increase of hardness can be explained with the Hall-Petch ef-

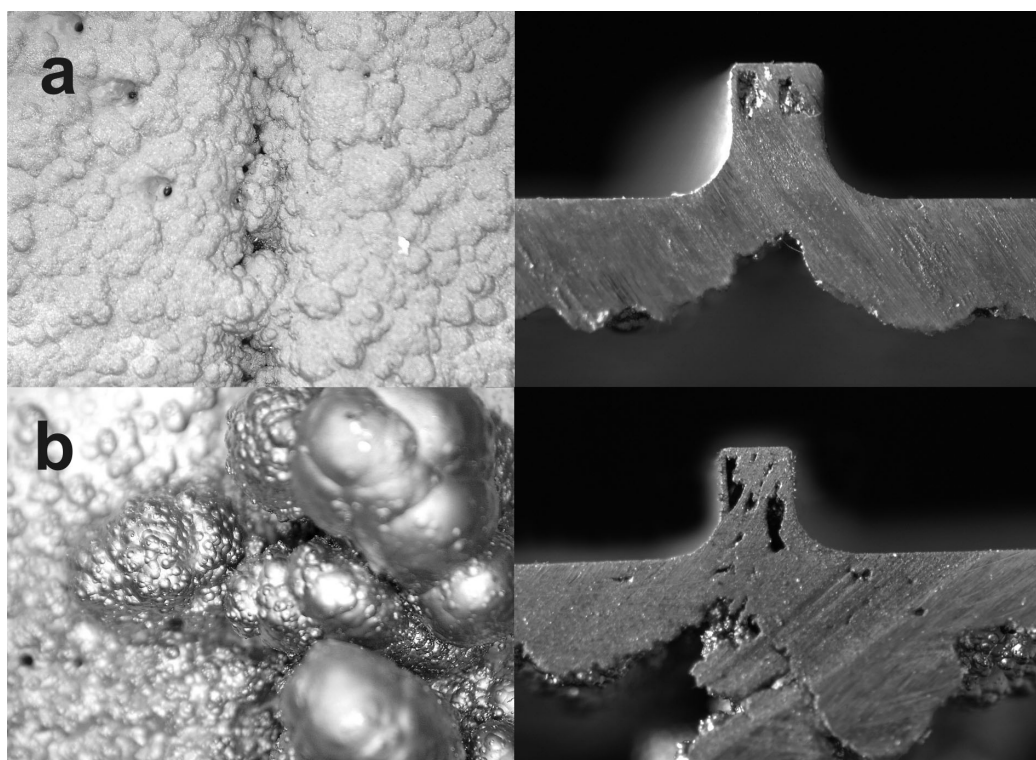


Fig. 8: Influence of the magnetic field on notch filling (left: surface, right: cross section) of a sample prepared with 40 (a) and 240 (b) mT

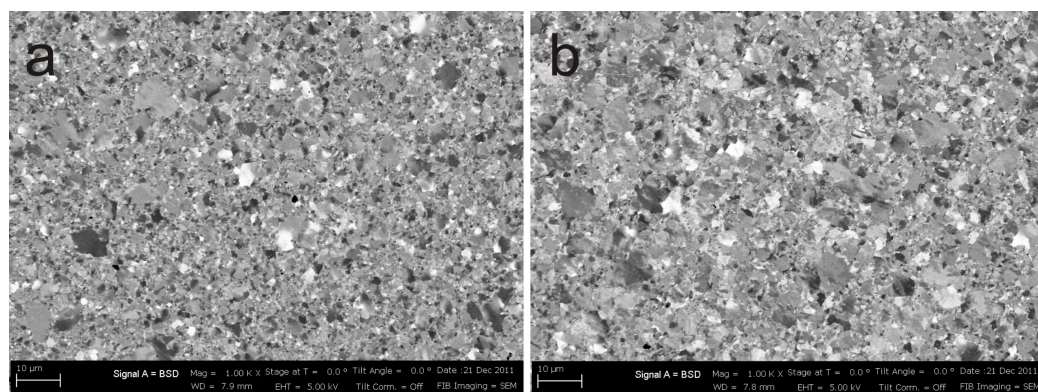


Fig. 9: SEM image of the microstructure of electroplated nickel (a) with and (b) without magnetic field

fect [32,33] which denotes that the hardness of a material increases with decreasing grain size. As shown above, the magnetic field reduces the grain size. Hence, the mechanical properties of deposited nickel are also influenced. The literature mentions the increased mass transport as a possible reason

Deposition parameters	with magnetic field (HV20)	without magnetic field (HV20)
$j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ $B_r=1.35\text{ T}$, $B \parallel i$	249	224
$j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ $B_r=1.35\text{ T}$, $B \perp i$	194	143

Table 3: Influence of a magnetic field on hardness (HV20)

for smaller grain sizes [34, 35], and therefore, the limiting current density is increased resulting in a fine-grained microstructure [36, 37].

Conclusions

In the present work a method to enhance the deposition of nickel on complex 3D geometries is proposed. Electroforming is a widespread technique for the production of molding tools, e.g., so-called slush forms for applications in automotive industries. The forms are heated up and cooled down by thermal shock several thousand times during their lifetime. These alternating temperatures cause a cyclic thermal extension which leads to crack propagation in the deposited material by thermomechanical fatigue. The thinner the deposited layer, the earlier the form fails. One possibility to extend the lifetime is to enhance the wall thickness in problematical areas.

Our experiments show that on flat geometries the deposit thickness can be enhanced by $11.5 \pm 1.3\%$ with a superposed magnetic field. The given value is the average of four experiments – the error bar results from the standard deviation. In addition, the magnetic field reduces the grain size. For industrial applications, also 3D geometries have to be investigated. In this case there are bigger problems based on electric shielding and inhomogeneous current density distributions. Nevertheless, an enhancement of material properties and deposit thickness can be observed.

Due to the complex geometries, the superposition of a magnetic field is quite sophisticated. It is not possible to superpose the magnetic field after production of the cathode. The permanent magnets have to be included during the production of the electrode backing. So a precise positioning of permanent magnets is possible. In order to find a suitable adjustment of permanent ma-

gnets, we investigated different types of NdFeB magnets and magnetic tapes behind a real geometry used in automotive industries. The use of magnetic tapes proved to be the easiest method for positioning permanent magnets. They are elastic enough to accommodate to the complex 3D geometries. Furthermore, their field strength is not as high as that of NdFeB magnets resulting in a better filling of the notch.

Beside a lifetime enhancement due to a higher wall thickness, it can also be increased by better mechanical properties resulting from a fine-grained microstructure. So there are two modes of action of the process enhancement. Great benefits of this method are the low costs and the efficiency. Hence, the use of permanent magnets during the electroplating process for a local increase of deposition rate can be rewarding in industrial applications.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Bayerische Forschungsförderung und Wirtschafts- und Wissenschaftsministerium des Saarlandes. We thank Prof. Dr. R. Hempelmann, Prof. Dr.-Ing. M. Göken for fruitful discussions and Dipl.-Ing. S. Kuhn, Dipl.-Ing. M. Prell, D. Münch, M. Spieker for experimental support.

References

- [1] BHATTACHARYYA, B ; MITRA, S ; BORO, A.K: Electrochemical machining: new possibilities for micromachining. In: *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 18 (2002), Nr. 3 - 4, S. 283 – 289
- [2] NATTER, H. ; HEMPELMANN, R.: Nanocrystalline metals prepared by electrodeposition. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 222 (2008), S. 319 – 354
- [3] MOFFAT, T.P. ; WHEELER, D. ; EDELSTEIN, M.D. ; JOSELL, D.: Superconformal film growth: Mechanism and quantification. In: *IBM Journal of Research and Development* 49 (2005), Nr. 1, S. 19–36

- [4] MOFFAT, T.P. ; JOSELL, D.: Extreme bottom-up superfilling of through-silicon-vias by damascene processing: Suppressor disruption, positive feedback and turing patterns. In: *Journal of the Electrochemical Society* 159 (2012), Nr. 4, S. D208–D216
- [5] VEREECKEN, P.M. ; BINSTED, R.A. ; DELIGIANNI, H. ; ANDRICACOS, P.C.: The chemistry of additives in damascene copper plating. In: *IBM Journal of Research and Development* 49 (2005), S. 3–18
- [6] KELLY, J.J. ; TIAN, C. ; WEST, A.C.: Leveling and Microstructural Effects of Additives for Copper Electrodeposition. In: *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999), Nr. 7, S. 2540–2545
- [7] MOFFAT, T.P. ; BONEVICH, J. E. ; HUBER, W.H. ; STANISHEVSKY, A. ; KELLY, D.R. ; STAFFORD, G.R. ; JOSELL, D.: Superconformal Electrodeposition of Copper in 500-90 nm Features. In: *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000), S. 4524 – 4535
- [8] TAEPHAISITPHONGSE, P. ; CAO, Y. ; WEST, A.C.: Electrochemical and Fill Studies of a Multicomponent Additive Package for Copper Deposition. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 7, S. C492–C497
- [9] DiBARI, G.A.: Nickel plating. In: *Metal Finishing* 99 (2001), S. 270 – 288
- [10] ROGERS, G.T. ; TAYLOR, K.J.: The reactions of coumarin, cinnamyl alcohol, butynediol and propargyl alcohol at an electrode on which nickel is depositing. In: *Electrochimica Acta* 11 (1966), Nr. 12, S. 1685 – 1696
- [11] HINDS, G. ; SPADA, F.E. ; COEY, J.M.D. ; NÍ MHÍOCHÁIN, T.R. ; LYONS, M.E.G.: Magnetic Field Effects on Copper Electrolysis. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), S. 9487 – 9502
- [12] FAHIDY, T.Z.: Reviews of Applied Electrochemistry. 8. Magneto-electrolysis. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 13 (1983), Nr. 5, S. 553–563
- [13] FAHIDY, T.Z.: The Effect of Magnetic Fields on Electrochemical Processes. In: CONWAY, B.E. (Hrsg.) ; BOCKRIS, J.O'M. (Hrsg.) ; WHITE, Ralph E. (Hrsg.): *Modern Aspects of Electrochemistry* Bd. 32. Springer US, 2002, S. 333–354

-
- [14] DEVOS, O. ; OLIVIER, A. ; CHOPART, J.P. ; AABOUBI, O. ; MAURIN, G.: Magnetic field effects on nickel electrodeposition. In: *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998), Nr. 2, S. 401–405
- [15] WARREN, B.E. ; AVERBACH, B.L.: The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns. In: *Journal of Applied Physics* 21 (1950), S. 595 – 599
- [16] KRILL, C.E. ; BIRRINGER, R.: Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis. In: *Philosophical Magazine A* 77 (1998), S. 621 – 640
- [17] NATTER, H. ; SCHMELZER, M. ; LÖFFLER, M.-S ; KRILL, C.E. ; FITCH, A. ; HEMPELMANN, R.: Grain-Growth Kinetics of Nanocrystalline Iron Studied In Situ by Synchrotron Real-Time X-ray Diffraction. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Nr. 11, S. 2467–2476
- [18] O'BRIEN, R.N. ; SANTHANAM, K.S.V.: Electrochemical hydrodynamics in magnetic fields with laser interferometry: Influence of paramagnetic ions. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990), S. 427–437
- [19] GRANT, K. M. ; HEMMERT, J. W. ; WHITE, H. S.: Magnetic field driven convective transport at inlaid disk microelectrodes: The dependence of flow patterns on electrode radius. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500 (2001), Nr. 1-2, S. 95 – 99
- [20] BUND, A. ; ISPAS, A.: Influence of a static magnetic field on nickel electrodeposition studied using an electrochemical quartz crystal microbalance, atomic force microscopy and vibrating sample magnetometry. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 575 (2005), Nr. 2, S. 221 – 228
- [21] CHIA-CHIEN, L. ; CHOU, T.-C.: Effects of magnetic field on the reaction kinetics of electroless nickel deposition. In: *Electrochimica Acta* 40 (1995), Nr. 8, S. 965 – 970
- [22] STEINER, U.E. ; ULRICH, T.: Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena. In: *Chemical Reviews* 89 (1989), S. 51 – 147
- [23] MATSUSHIMA, H. ; NOHIRA, T. ; ITO, Y.: AFM Observation for Iron Thin Films Electrodeposited in Magnetic Fields. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004), S. C81 – C83

- [24] KRAUSE, A. ; KOZA, J. ; ISPAS, A. ; UHLEMANN, M. ; GEBERT, A. ; BUND, A.: Magnetic field induced micro-convective phenomena inside the diffusion layer during the electrodeposition of Co, Ni and Cu. In: *Electrochimica Acta* 52 (2007), Nr. 22, S. 6338 – 6345
- [25] COEY, J. ; RHEN, F. ; DUNNE, P. ; MCMURRY, S.: The magnetic concentration gradient force - Is it real? In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 11 (2007), S. 711–717
- [26] TSCHULIK, K. ; CIERPKA, C. ; MUTSCHKE, G. ; GEBERT, A. ; SCHULTZ, L. ; UHLEMANN, M.: Clarifying the Mechanism of Reverse Structuring during Electrodeposition in Magnetic Gradient Fields. In: *Analytical Chemistry* 84 (2012), Nr. 5, S. 2328–2334
- [27] BADAWY, W.A. ; AL-KHARAFI, F.M. ; AL-AJMI, J.R.: Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000), Nr. 6, S. 693–704
- [28] QIN, L. ; LIAN, J. ; JIANG, Q.: Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni. In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20 (2010), Nr. 1, S. 82 – 89
- [29] WANG, L. ; ZHANG, J. ; GAO, Y. ; XUE, Q. ; HU, L. ; XU, T.: Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution. In: *Scripta Materialia* 55 (2006), Nr. 7, S. 657 – 660
- [30] MISHRA, R. ; BALASUBRAMANIAM, R.: Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. In: *Corrosion Science* 46 (2004), Nr. 12, S. 3019 – 3029
- [31] EXNER, H.E.: Analysis of Grain- and Particle-Size Distributions in Metallic Materials. In: *International Materials Reviews* 17 (1972), Nr. 1, S. 25–42
- [32] HALL, E.O.: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 64 (1951), Nr. 9, S. 747
- [33] PETCH, N. J.: The cleavage strength of polycrystals. In: *The Journal of the Iron and Steel Institute* 174 (1953), S. 25–28
- [34] GANESH, V. ; VIJAYARAGHAVAN, D. ; LAKSHMINARAYANAN, V.: Fine grain growth of nickel electrodeposit: effect of applied magnetic field

- during deposition. In: *Applied Surface Science* 240 (2005), Nr. 1 - 4, S. 286 – 295
- [35] BUND, A. ; ISPAS, A.: Nucleation and Growth of Metal Layers under the Influence of a Magnetic Field. In: *ECS Transactions* 13 (2008), Nr. 16, S. 1–7
- [36] MATSUSHIMA, H. ; BUND, A. ; PLIETH, W. ; KIKUCHI, S. ; FUKUNAKA, Y.: Copper electrodeposition in a magnetic field. In: *Electrochimica Acta* 53 (2007), Nr. 1, S. 161 – 166
- [37] BUND, A. ; KOEHLER, S. ; KUEHNLEIN, H.H. ; PLIETH, W.: Magnetic field effects in electrochemical reactions. In: *Electrochimica Acta* 49 (2003), Nr. 1, S. 147 – 152

Photolithography — Electroforming — Pulse Electrochemical Machining: An Innovative Process Chain for the High Precision and Reproducible Manufacturing of Complex Microstructures

Die gepulste elektrochemische Materialabtragung (Pulse Electrochemical Machining, PECM) ist ein erfolgversprechendes Verfahren zur Bearbeitung gängiger Metalle. Sie kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn eine Materialbearbeitung mit konventionellen Verfahren nicht in Betracht kommt.

Ein derzeit noch ungelöstes Problem ist die kostengünstige Herstellung von Werkzeugen, die im PECM Prozess zur Oberflächenbearbeitung und Formgebung genutzt werden können. Bisher ist die Werkzeugherstellung nur mit hohem Aufwand mechanisch möglich und reduziert damit die Effizienz des Verfahrens. In dieser Publikation wird ein neues Verfahren präsentiert, das mittels Photolithographie und galvanischer Abscheidung selbst sehr kleine Strukturen kostengünstig fertigen kann und somit die bisherigen Nachteile erheblich verbessern kann.

Diese Publikation wurde zuerst im International Journal of Electrochemical Science, 9 (2014) 3917 - 3927 (<http://www.electrochemsci.org/>) unter Creative Commons Lizenz (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) publiziert.

Photolithography — Electroforming — Pulse Electrochemical Machining: An Innovative Process Chain for the High Precision and Reproducible Manufacturing of Complex Microstructures

M. Weinmann¹, O. Weber^{2,3}, D. Bähre², W. Munief⁴, M. Saumer⁴, H. Natter^{1*}

¹Physical Chemistry, Saarland University, Saarbrücken, Germany

²Production Engineering, Saarland University, Saarbrücken, Germany

³Center for Mechatronics and Automatization, Saarbrücken, Germany

⁴Microsystems Technology, University of Applied Sciences Kaiserslautern, Zweibrücken, Germany

*Corresponding Author: h.natter@mx.uni-saarland.de

Abstract

One benefit of Pulse Electrochemical Machining (PECM) is the residual stress-free processing of complex geometries which are difficult to produce by conventional techniques. However, a major inconvenience by applying PECM is the realization of the cathodes, when sophisticated microstructures are required. The potential of a new and innovative process chain combining photolithography, electroforming and PECM is investigated to overcome this difficulty by providing a reproducible and high precision tool manufacturing. The master microstructure is realized by photolithography and is subsequently used as template in an electroforming process to realize reproducible workpieces which serve as tools within the PECM process.

Keywords Electroforming, Photolithography, Pulse Electrochemical Machining (PECM), Rapid Tooling

1. Introduction

Over the last years, the downsizing of industrial components and the tribological optimization of their subsurface properties via microstructuring have become a major and essential issue in several industrial sectors, e.g. automotive, medicine or aerospace industry. These requirements led to an increasingly decisive role of the micromachining technologies, where the material removal ranged from some microns to millimeters [1, 2]. This implies higher precision in manufacturing [3], which becomes even more challenging to reach by processing difficult-to-cut materials.

In most cases, the processing of sophisticated structures in such materials by conventional machining techniques becomes very difficult because of the induced mechanical deformation, heat generation in the workpiece and the lack of rigidity in the process, which severely degrade the machining accuracy [1–3]. Besides, the microstructuring of three-dimensional shapes remain highly complicated and limited.

Most non-conventional machining techniques, e.g. Electrical Discharge Machining (EDM), Laser Beam Machining (LBM) or Electron Beam Machining (EBM), also failed by the processing of complex microstructures because they are thermally oriented and therefore generate a distortion and deterioration of the integrity of the surface [1, 3]. Other non-conventional processes like metallic 3D-printing indeed allow a stress-, distortion- and burr-free 3D-structuring but cannot currently provide for the required accuracy [4].

Electrochemical Machining (ECM) techniques however do not influence the rim zone of the workpiece, neither by inducing thermal nor mechanical residual stresses [5, 6] as the shape of a working electrode is negatively transferred on the workpiece by anodic dissolution [5–10]. Therefore, the machining occurs independently of the materials mechanical characteristics [9]. Especially Pulse Electrochemical Machining (PECM), as further development of conventional ECM, provides for high precision, high copying accuracy and reproducible machining of complex shapes and structures due to the slight interelectrode gaps which can be reached during the process [5–10].

The main problem of the PECM technology is the machining of the working electrode. Indeed, the tool has to be realized with other manufacturing techniques, whether conventional or non-conventional, implying that the above

mentioned problems occurs again.

In this contribution, the potential of an alternative process chain combining photolithography and electroforming for the production of PECM tools and also the high precision and reproducible microstructuring of components by PECM are presented. Using shadow projection structures with aspect ratios of up to 10, lateral dimensions down to some micrometers and heights of up to several hundred micrometers can be produced by photolithography [11]. Subsequently, the resist structures are electroformed with nickel, wherein the desired profile depth of the structure can be adjusted by the resist thickness. The galvanic build-up microstructured part is used as tool in the PECM process. Thus, the electrode can finally be used for the series production of microstructured components with all advantages of the PECM procedure.

2. Description of the Process Chain

2.1 Manufacturing of the master form by Photolithography

A new technique linking different research areas was developed for producing PECM tools. The process chain of this new technique is presented in Fig. 1. The following paragraphs give a detailed overview about the different steps of the method. After every step, a characterization of the resulting structure is performed in order to validate the process. At the beginning of the process chain a standard photolithographic structuring takes place, followed by manufacturing a bath model and a galvanic deposition process for tool forming. Then, this electroformed tool can be used for the PECM process.

The master patterns are produced by a 1:1 shadow printing process. The process scheme is shown in Fig. 1, steps 1 and 2. The mask consists of a transparent quartz carrier and of light absorbing chromium line structures. The liquid photosensitive resist is casted by spin coating onto a silicon wafer. A baking step is necessary to remove most of the solvent, getting a relatively stable resist layer. Then, the pattern of the mask is transferred to the resist by imaging with a mercury vapor lamp. The solubility of the imaged resist areas are decreased due to a photo-induced chemical reaction. Finally, the resist areas, which have not been exposed by light, can be dissolved in a developer solution. The final resist patterns consist of the exposed resist. As resist the AZ 125nXT (MicroChemicals, Ulm, Germany) negative resist is used. To get a homogeneous, crack-free resist layer of 43.2 μm a five step

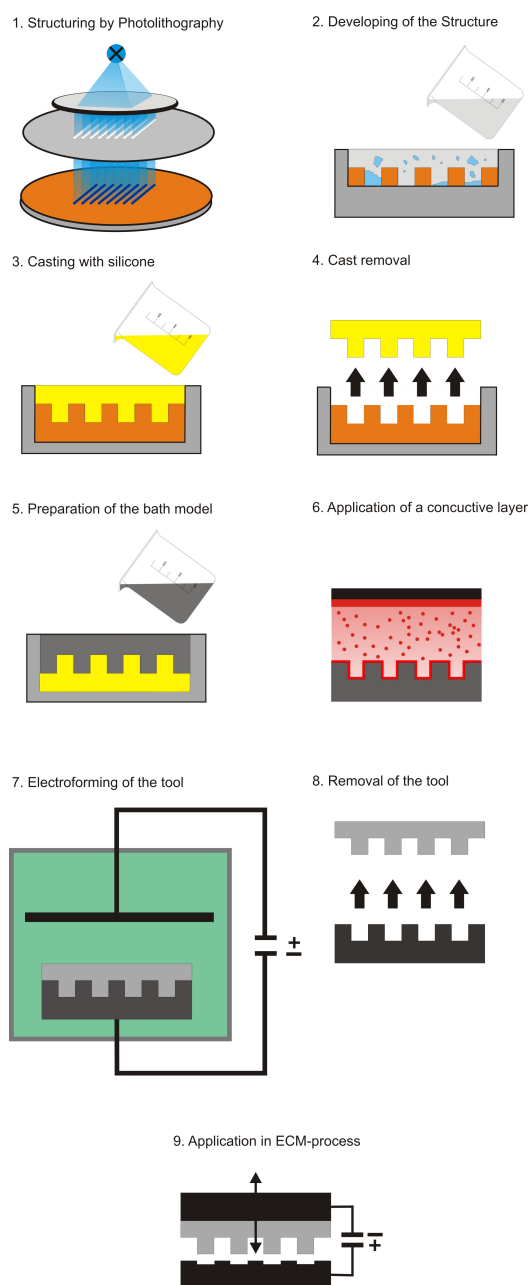


Figure 1: Scheme of the process chain

spin coating process followed by a soft baking process was applied. For spin coating spin speeds of 0, 200, 400, 600 and 500 rounds per minutes, applied for 32 seconds each step, were used. During the last spinning step, the edge of the wafer was rinsed with a solvent to get rid of the relatively higher resist at the edge region of the wafer. One temperature treatment was performed

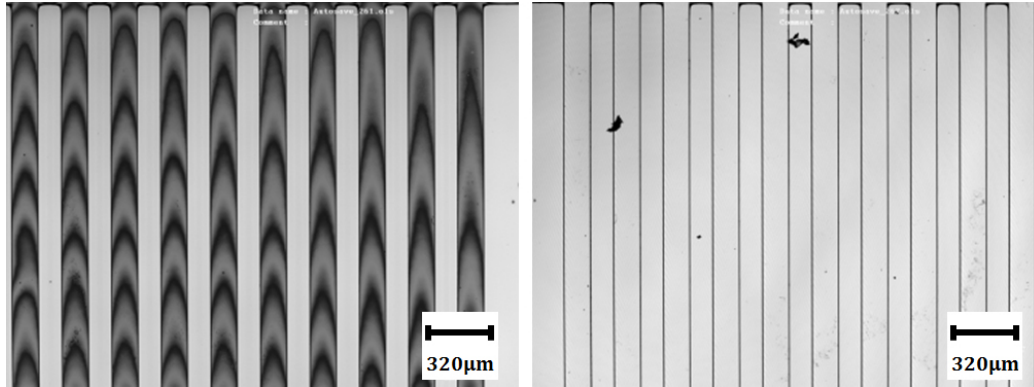


Figure 2: Final resist structure (left) and silicone profile (right)

at 135°C for 20 minutes, followed by another at 22 °C for 120 minutes for relaxation of the resist.

The exposure of the resist was done with hard contact modus using an exposure time of 800 seconds with a dose of 5.9 mW/cm². To get the final resist structures (Fig. 2, left) the wafer is immersed in an alkaline developer solution (AZ 726, TMAH-based, MicroChemicals, Ulm, Germany) for 3:50 minutes, followed by rinsing with water for one minute.

2.2 Transfer of the master form to a bath model

The structure gained by the abovementioned photolithographic process (Fig. 1, steps 1, 2) is used as a master form for the further procedure. This master template is the starting point for the manufacturing of bath models described in literature [12]. In a first step, a negative form of the master structure (Fig. 1, steps 3, 4) is produced. Therefore, liquid in a desiccator degased silicone, was casted over the structure. During this step, the silicone molds every detail of the master form. This negative silicone profile (Fig. 2, right) is used for manufacturing the so-called bath model (Fig. 3), an epoxy resin structure. This 3D structure serves as template for the electrodeposition process.

During the production process of the bath model, different layers of an epoxy resin were put on the silicone profile (Fig. 1, step 5). It is a multi-step process with three resin layers, completed with a composite of epoxy resin and glass fibers for mechanical stability. This bath model has to cure for about 24 hours. After this time, the surface of the bath model is sputtered with a metal layer to ensure the electrical conductivity (Fig. 1, step 6). In this case,

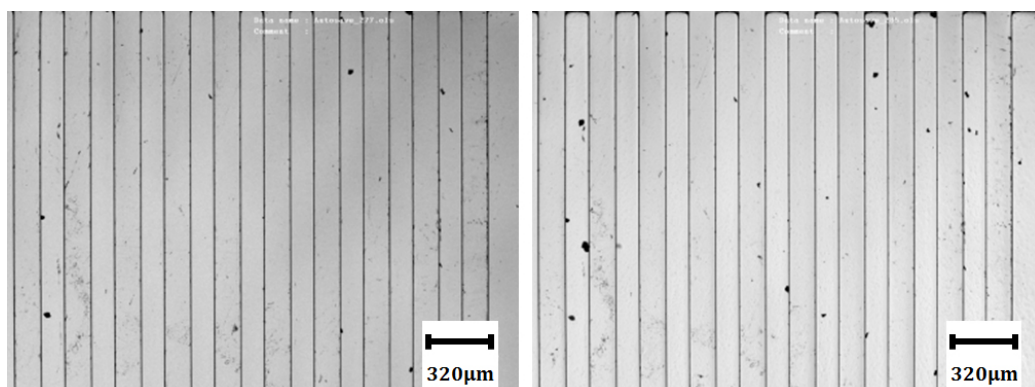


Figure 3: Bath model (left) and sputtered bath model (right)

a gold layer of a few nanometers thickness which does not affect the surface topography was used.

In a last step, the sputtered bath model (Fig. 3) is wired and different shiel-dings are added for a more homogeneous deposition process. Subsequently, the bath model is dipped in the galvanic bath for plating a thick nickel layer (Fig. 1, step 7).

2.3 Electroforming process of the PECM-tool

For the deposition of nickel on the created structures, a commercial nickel sulfamate electrolyte was used. In a lab scale bath of 4-L volume, the electrolyte was tempered at 40 °C and the pH was adjusted to 3.8. The deposition process was performed under current control with a two electrode setup (Fig. 1, step 7). The current density was set to -20 mA/cm^2 . The conductive bath model is the working electrode, and a sacrificial anode consisting of a nickel-filled titanium mesh is the counter electrode. The deposition rate at the abovementioned parameters is about 23 μm/hour . The current efficiency of the applied electrodeposition is 97 %. To use the deposited nickel geometries as a PECM-tool (Fig. 4), a thickness of at least 4 mm is required. So, a typical tool deposition takes about one week. By adding different additives like grain refiners and levelling agents, the material parameters of the deposited nickel can be tailored.

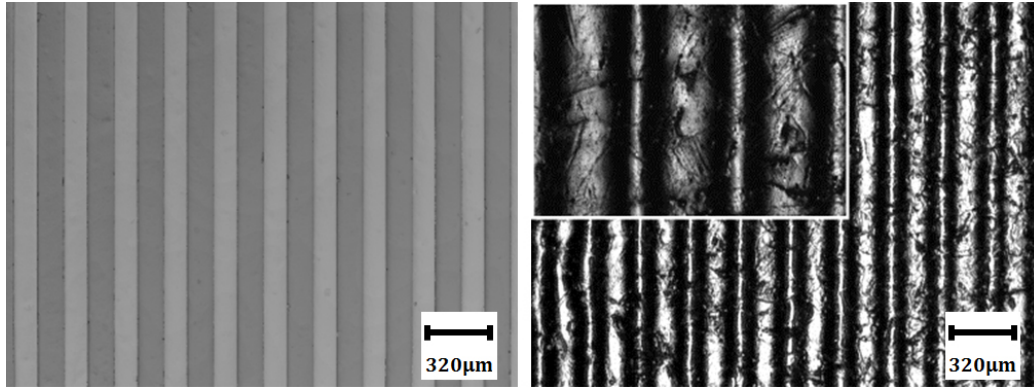


Figure 4: Tool (left) and PECM-machined workpiece (right)

2.4 PECM-microstructuring with the electroformed PECM-Tool

The processing was conducted on an industrial PEMCenter8000 (PEMTec SNC, Forbach, France). The electrolyte used for the investigations was a solution of NaNO_3 tempered at 21°C with an electrical conductivity of 70 mS/cm at pH 7. The electrolyte was side-fed in a flushing chamber. The initial interelectrode gap was set to 20 microns. In a first step, the tool travelled 50 microns from its initial position with a feed rate of 0.15 mm/min , a voltage of 11 V , a vibration frequency of 50 Hz , a pulse on-time of 2 ms and an electrolyte flow rate of 4 L/min . In a second step, it travelled 10 microns more with a pulse on-time reduced to 1.2 ms and a feed rate increased to 0.2 mm/min . The microstructuration was performed on a commercially available nickel-based-superalloy, INCONEL 718 (Fig. 4). The experimental set-up is shown in Fig. 5.

3. Results and Discussions

3.1 Shape Monitoring during the tool manufacturing process

Each step of the production process was monitored by a laser scanning microscope LEXT OLS 3100 (Olympus, Hamburg, Germany). The results are shown in Fig. 6. The resulting shape parameters of different strips determi-

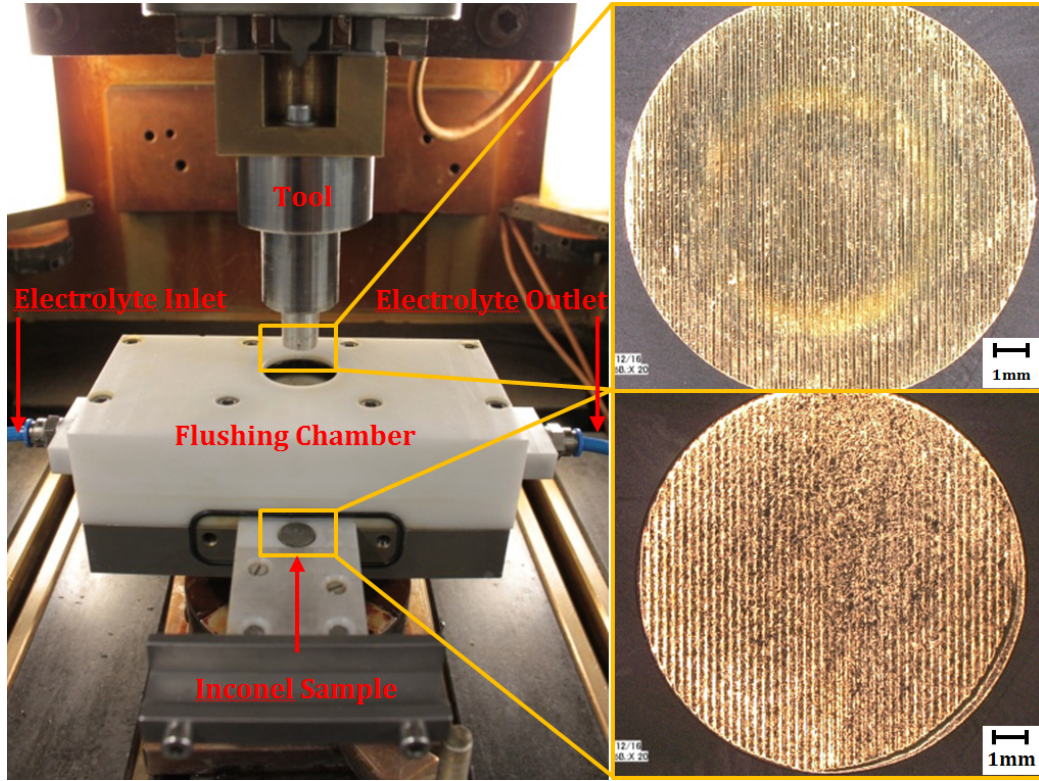


Figure 5: Experimental set-up used for the microstructuration

ned from the 3D scans are summarized in Table 1. It can be seen that for

Process step	Strip width [μm]	Strip height [μm]
Wafer (1)	110.8 ± 0.5	43.2 ± 5.7
Silicone (2)	111.4 ± 2.0	46.1 ± 2.2
Bath model (3)	121.3 ± 1.4	44.9 ± 2.3
Sputtered (4)	115.9 ± 2.4	46.0 ± 1.8
Plated electrode (5)	113.4 ± 1.7	46.2 ± 3.0

Table 1: Shape analysis during the process chain

every step of the chain a high accuracy is achieved. In order to prove this behavior, the structure was gauged at least at nine different points (Fig. 7) and the average and standard deviation of these values were determined. The deviation between the photolithographic and the resulting plated structure is about $2.6 \mu\text{m}$ in width. Due to light reflections on the surface, the laser scanning microscopy cannot resolve the details of the initial structure on the

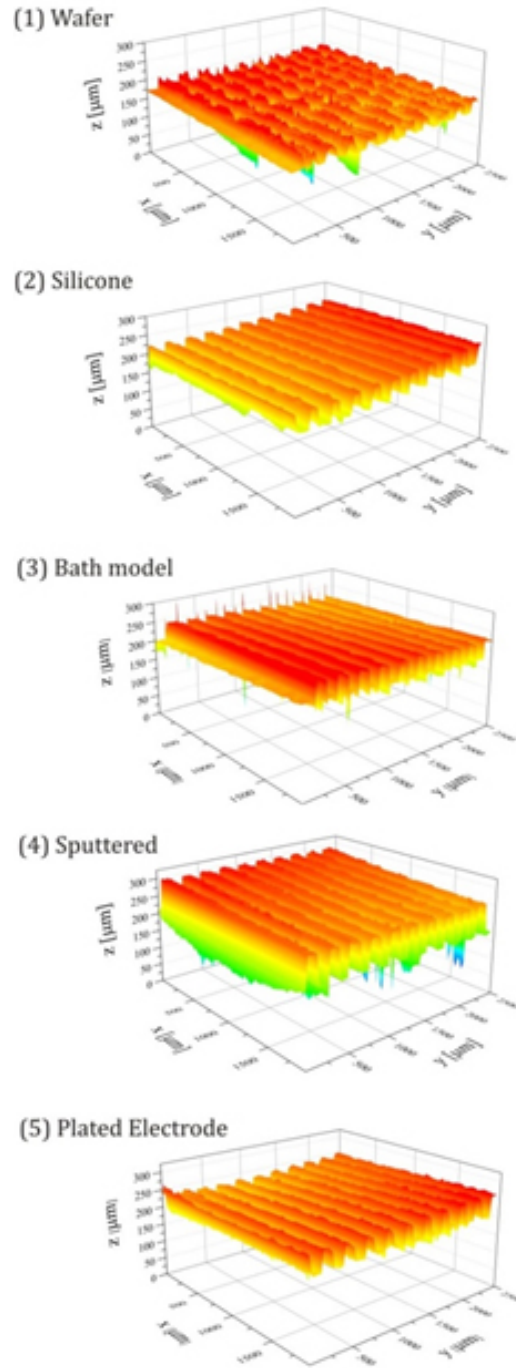


Figure 6: 3D scans of the surfaces during the process chain

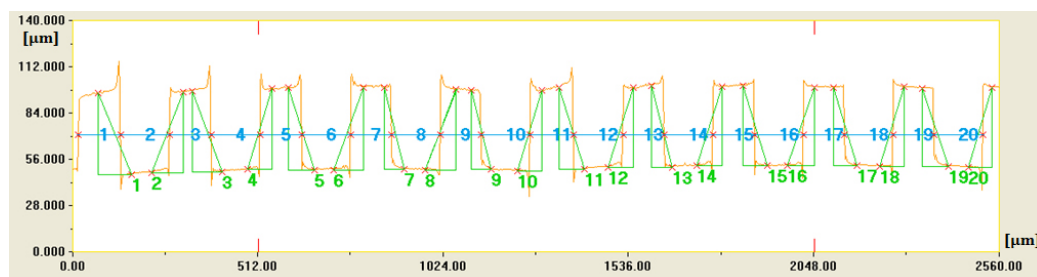


Figure 7: Strip width (blue) and height (green) measured for the tool

copper sputtered silicon wafer (Fig. 6, 1). For this reason, a cross-section of the line structure was prepared and measured by high resolution light microscopy (Nikon SMZ 800, Nikon GmbH, Düsseldorf, Germany). Over all steps during the fabrication a very homogeneous height distribution with a deviation of $3.0 \mu\text{m}$ can be observed.

3.2 Characterization of the final structures

The microstructure obtained after processing under PECM conditions is shown in Fig. 8. The shape of the Inconel sample after machining slightly differs from that of the tool. The strip edges are rounded out so that the strip does not remain perpendicular but has an angle of approximately 70° . The average strip width behaves $60 \mu\text{m}$ at the top and $123 \mu\text{m}$ at the bottom. This difference compared to the $113 \mu\text{m}$ of the tool is due to the front and lateral gap which develop during the material dissolution and are inherent to the PECM process. The strip height averages $35.8 \mu\text{m}$ which complies with the set $40 \mu\text{m}$ height from the initial surface of the workpiece as described in Sec. 2.4.

As expected, there are several problems with perpendicular structures. Due to limitations of the PECM process it is not possible to reach a complete congruent copy of the tool. There are always some deviations between the photolithography and the final work piece. Fabricating microholes with micro-ECM, Mithu et al. showed that there is no perfect perpendicular flank angle [13]. They also received an inclined wall surface. Indeed this is a problem especially for machining small structures like these ones in the present investigation. Kozak et al. observed this behavior already some years before [14]. The smaller the dimensions of the structures used for the PECM process the bigger is the influence of this bevel.

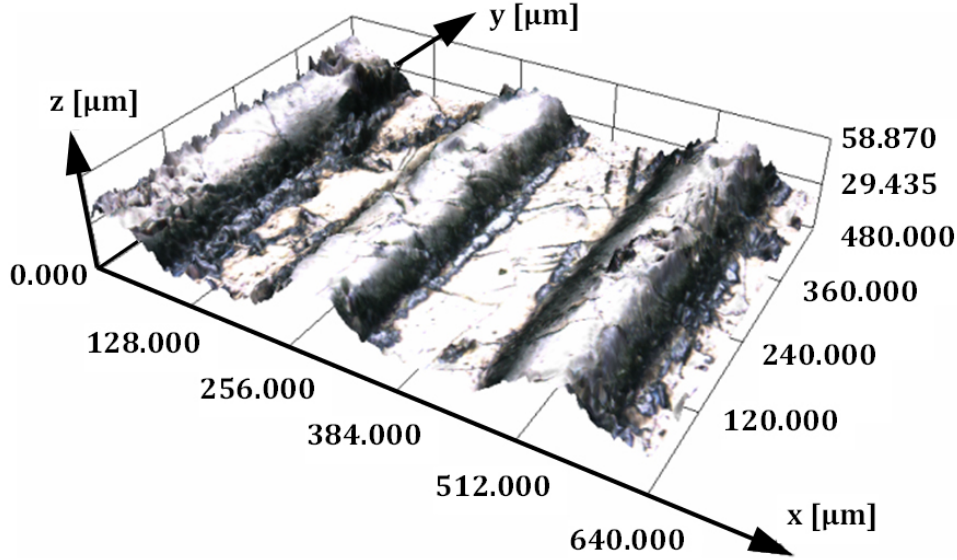


Figure 8: Strip width (blue) and height (green) measured for the tool

To get perfect perpendicular structures in the resulting work piece, a modification of the tool is necessary. There are two possible routes which could be suitable for a modification of the tool. First route is the insulation of the perpendicular sides of the tool. In this case the removal of the work piece will take place at the face side of the tool structure. A second way would be a new shape of the tool geometry optimized for the resulting structure, revealed e.g. by computer simulations [15]. The adjustment of the master form to match the required final sample structure will be investigated in further works according to the inverse problems of shaping during PECM [14,16,17].

4. Conclusion and Outlook

A new procedure based on photolithography for the manufacturing of PECM-tools is presented. In contrast to the well-established LIGA method [18], the combination of photolithography and electroforming is not so far used for the production of tools for electrochemical machining applications. A technology transfer from microsystems technology takes place to the tool formation for electrochemical machining purposes and so all benefits and know-how

in these areas can be used. A new process chain consisting of steps which combine very easy performing and low costs with a high tool precision and a very good reproducibility is established. Further advantages are flexibility of structure geometries and short manufacturing times. The tool dimensions can be continuously scaled up to a diameter of 200 mm. After designing a tool, the CAD-construction can be used for the photolithographic process. The feasible structural dimensions of a tool range from sub-micrometer to some millimeters. The photolithographic process is the basic step of the production chain because the initial geometries were formed. The shape (aspect ratio, depth, profile) of the tool structures can be influenced and controlled by the process parameters.

These new possibilities of tool structuring enable quite new PECM applications in manufacturing technology. New scales of structures can be realized by this procedure. Using conventional manufacturing technologies these scales cannot be reached or only by cost-intensive production steps. So a new field of application for PECM process can be gained by this kind of tool production. Since the final shape of PECM-tools is currently still determined iteratively [14, 16, 17], implying the manufacturing of several intermediate electrodes, the presented production route could prove to be preventing the highly expensive realization of these electrodes by conventional processes. This process chain is also suitable for the series production of tools. If a silicone cast once was manufactured it can be used as template for the production of identical tools which can be used for parallel PECM-processing. In the case of a high tool wear, e.g. by a bipolar machining, the PECM process becomes very expensive. In this case, the series production of cheap tools makes the process more economic. The preparation of the bath model, the application of a conductive layer and the electroforming process itself require relative cheap equipment which can be installed besides a production line. The tool production process itself does not need very highly trained experts. The processing and the demands on human resources are responsible for a very high economic benefit.

A modification of the presented method enables the duplication of existing tools which were formed by expensive mechanical processes. In this case, the tool can be used as template for the production of the silicon cast. The economic benefits are the same as discussed before.

These recent results and the further development of this new tooling process will maintain future application and possibilities of the PECM technique.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the European Union within the Interreg IVa program Initiative PRECISE for the financial support.

© 2014 The Authors. Published by ESG (www.electrochemsci.org). This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

References

- [1] BHATTACHARYYA, B. ; MUNDA, J. ; MALAPATI, M.: Advancement in electrochemical micro-machining. In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 44 (2004), Nr. 15, S. 1577–1589
- [2] BHATTACHARYYA, B ; MITRA, S ; BORO, A.K: Electrochemical machining: new possibilities for micromachining. In: *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 18 (2002), Nr. 3 - 4, S. 283 – 289
- [3] MASUZAWA, T. ; TÖNSHOFF, H.K.: Three-Dimensional Micromachining by Machine Tools. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 46 (1997), Nr. 2, S. 621 – 628
- [4] CHEAH, C.M. ; CHUA, C.K. ; LEE, C.W. ; FENG, C. ; TOTONG, K.: Rapid prototyping and tooling techniques: A review of applications for rapid investment casting. In: *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 25 (2005), Nr. 3-4, S. 308–320
- [5] RAJURKAR, K.P. ; ZHU, D. ; WEI, B.: Minimization of machining allowance in electrochemical machining. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 47 (1998), Nr. 1, S. 165–168
- [6] DE SILVA, A.K.M. ; ALTENA, H.S.J. ; MCGEOUGH, J.A.: Precision ECM by process characteristic modelling. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 49 (2000), Nr. 1, S. 151–156

-
- [7] BÄHRE, D. ; WEBER, O. ; REBSCHLÄGER, A.: Investigation on Pulse Electrochemical Machining Characteristics of Lamellar Cast Iron using a Response Surface Methodology-Based Approach. In: *Procedia CIRP* 6 (2013), Nr. 0, S. 363 – 368
 - [8] RAJURKAR, K.P. ; ZHU, D. ; MCGEOUGH, J.A. ; KOZAK, J. ; DE SILVA, A.: New developments in electro-chemical machining. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 48 (1999), Nr. 2, S. 567–579
 - [9] HINDUJA, S. ; KUNIEDA, M.: Modelling of ECM and EDM processes. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 62 (2013), Nr. 2, S. 775–797
 - [10] BÄHRE, D. ; REBSCHLÄGER, A. ; WEBER, O. ; STEUER, P.: Reproducible, fast and adjustable surface roughening of stainless steel using pulse electrochemical machining. In: *Procedia CIRP* 6 (2013), S. 384–389
 - [11] MENZ, W. ; MOHR, J. ; PAUL, O.: *Microsystem Technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001
 - [12] WEINMANN, M. ; JUNG, A. ; NATTER, H.: Magnetic field-assisted electroforming of complex geometries. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013), Nr. 10, S. 2721–2729
 - [13] MITHU, M.A.H. ; FANTONI, G. ; CIAMPI, J.: How microtool dimension influences electrochemical micromachining. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 70 (2014), Nr. 5-8, S. 1303–1312
 - [14] KOZAK, J. ; RAJURKAR, K.P. ; MAKKAR, Y.: Selected problems of micro-electrochemical machining. In: *Journal of Materials Processing Technology* 149 (2004), Nr. 1-3, S. 426–431
 - [15] LU, J. ; RIEDL, G. ; KINIGER, B. ; WERNER, E.A.: Three-dimensional tool design for steady-state electrochemical machining by continuous adjoint-based shape optimization. In: *Chemical Engineering Science* 106 (2014), Nr. 0, S. 198 – 210. – ISSN 0009–2509
 - [16] WESTLEY, J.A. ; ATKINSON, J. ; DUFFIELD, A.: Generic aspects of tool design for electrochemical machining. In: *Journal of Materials Processing Technology* 149 (2004), Nr. 1-3, S. 384–392
 - [17] DOMANOWSKI, P. ; KOZAK, J.: Inverse problems of shaping by electrochemical generating machining. In: *Journal of Materials Processing Technology* 109 (2001), Nr. 3, S. 347–353

- [18] BRAND, O. (Hrsg.) ; FEDDER, G. (Hrsg.) ; HIEROLD, C. (Hrsg.) ; KORVINK, J. (Hrsg.) ; TABATA, O. (Hrsg.): *LIGA and its Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008

Electrochemical dissolution behaviour of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 used for ECM applications

Titan und seine Legierungen spielen in der heutigen Zeit eine immer wichtigere Rolle als korrosionsbeständige Leichtbauwerkstoffe. Gerade wegen ihrer herausragenden mechanischen Eigenschaften werden diese Materialien bevorzugt in der Luft- und Raumfahrt, sowie im Medizinbereich eingesetzt. Diese Eigenschaften wirken sich allerdings negativ auf die Bearbeitbarkeit der Werkstoffe aus, so dass konventionelle Verfahren wie Drehen, Fräsen und Bohren schnell an ihre Grenzen gelangen. Ein innovativer Ansatz zur Verarbeitung dieser Materialien ist das elektrochemische Abtragen.

Bei diesem Verfahren spielen die mechanischen Eigenschaften keine Rolle, so dass sich selbst härteste Materialien einfach bearbeiten lassen. Wegen seiner hohen Affinität zu Sauerstoff und der damit verbundenen Ausbildung von Passivschichten ist dieses Verfahren für die Bearbeitung von Titan und seinen Legierungen nur bedingt geeignet.

In dieser Arbeit wurde das Auflöseverhalten zweier Titanlegierungen (Ti90Al6V4 und Ti60Al40) in unterschiedlichen Elektrolyten elektrochemisch untersucht. Es kamen dabei sowohl eine kommerzielle Legierung (Ti90Al6V4) als auch eine selbst hergestellte Legierung (Ti60Al40) zum Einsatz. Nach einer umfassenden Charakterisierung beider Legierungen wurde die nativ vorhandene Oxidschicht untersucht. Sowohl ihr Einfluss auf das Abtragverhalten, als auch der Einfluss unterschiedlicher Elektrolyte wurde untersucht und diskutiert.

Diese Publikation wurde zuerst im Journal of Solidstate Electrochemistry (DOI: 10.1007/s10008-014-2621-x) unter www.springerlink.de publiziert.

Electrochemical dissolution behaviour of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 used for ECM applications

M. Weinmann¹, M. Stolpe², O. Weber^{3,4}, R. Busch², H. Natter^{1*}

¹Saarland University, Physical Chemistry, Campus Geb. B2 2, D-66123 Saarbrücken (Germany)

²Saarland University, Metallic Materials, Campus Geb. C6 3, D-66123 Saarbrücken (Germany)

³Saarland University, Production Engineering, Campus Geb. A4 2, D-66123 Saarbrücken (Germany)

⁴Center for Mechatronics and Automatization, Gewerbepark Eschberger Weg, Geb. 9 D-66121 Saarbrücken (Germany)

*corresponding author: h.natter@mx.uni-saarland.de, Tel.: 0049-681-302 3029, Fax: 0049-681-302 4759

Abstract

The dissolution behaviour of two different titanium alloys in aqueous electrolytes has been investigated. Therefore, a commercial titanium grade 5 (Ti90Al6V4) alloy and a self-produced Ti60Al40 alloy were compared. After preparation by arc melting and a heat treatment, an extensive characterization of the alloy by X-ray diffraction and energydispersive X-ray spectroscopy has been performed. The electrochemical behaviour of the alloys in different electrolytes was investigated using different techniques like linear sweep voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. An influence of the electrolyte composition and the titanium content of the alloy on the dissolution process could be observed. Higher titanium content of the alloy impedes the dissolution process. An increase of chloride ions in the electrolyte facilitates the dissolution. The results could be proved by an electrochemical

machining (ECM) process in lab scale.

Keywords Electrochemical machining, Electrochemical dissolution, Titanium alloys, Intermetallics

Introduction

Because of their outstanding material properties, like corrosion stability, high strength-to-density ratio and biocompatibility, titanium and its alloys are promising materials for different applications. The main focus of this paper is on titanium-aluminium alloys which are used in many fields of application. Ti90Al6V4 (titanium grade 5) is a widespread material used for many medical applications and implants [1–3] whereas titanium aluminides (intermetallic phase with various Al contents), e.g. Ti60Al40, are often used in aerospace applications [4, 5] as a replacement for iron- and nickel-based alloys. Due to the high mechanical strength [5–7], conventional machining like drilling, turning or milling is not suitable for manufacturing structures of small dimensions. Additionally, the surface quality is not sufficient by using these techniques [8]. Therefore, another process for machining of these materials has to be introduced.

A promising technique is the so-called electrochemical machining (ECM) – an electrochemical dissolution process that creates very smooth surfaces with a high precision and without limitations to the mechanical properties of the metallic alloys [9]. Nowadays, ECM is gaining more and more importance for the production of sophisticated parts in high amounts.

In contrast to the other techniques, there is no mechanical and no heat influence on the surface of the machined parts. Therefore, negative factors like initial points for cracks and internal stresses are not initialized by the ECM process. This technique exhibits a very cost-effective production method, allowing the production of a high quality surface in only one production step. There are different fields of application for the ECM technique in industries. Beside the application in aircraft industry, also the medical field offers many possibilities. In this area, titanium alloys are often used as materials for implants due to their high biocompatibility [10]. For this reason, many investigations on the corrosion behaviour of Ti90Al6V4 in biological environments and comprehensive investigations on the corrosion behaviour in the medical field are published [11, 12]. Some of these results can be used as an indicator for the dissolution behaviour in the ECM process. Ti60Al40 is a

promising material for light-weight constructions, but unfortunately, little is known about the electrochemical dissolution behaviour.

The main problem during the ECM process for titanium and its alloys is the formation of a dense oxide passive layer which inhibits the dissolution process. Without the knowledge of the appropriate processing parameters, an industrial application is impossible. So there has to be chosen a suitable electrolyte and corresponding current parameters. According to the technical importance of Ti60Al40 and Ti90Al6V4, we choose these two materials for a detailed investigation.

In this study, the electrochemical behaviour of titanium alloys was investigated using different techniques like linear sweep voltammetry (LSV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Experimental

Two different kinds of titanium alloys were investigated. On the one hand, a commercial Ti90Al6V4 alloy (Gustoc-Titanbau GmbH, Solingen, Germany) was used and on the other hand, a Ti60Al40 alloy was self-made by arc melting in an argon atmosphere. Titanium rod (E. Wagener GmbH, Neuhausen, Germany) and aluminium pellets (Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Germany) were used as basic materials for the alloy preparation. Ingots of the Ti60Al40 alloy were prepared by arc melting the elemental metals under a Ti-gettered, high-purity argon atmosphere. Each ingot was flipped and remelted ten times to ensure homogeneity. Subsequently, rods of the alloy were produced by remelting the ingots under a Ti-gettered, high-purity argon atmosphere using an electrical arc (Edmund Bühler GmbH, Hechingen, Germany) and put the melt by gravity casting into a water-cooled copper mould with a diameter of 15 mm. After casting to a rod of 15 mm diameter the samples were heat treated in vacuum. The heating rate in a tube furnace was 5 K min^{-1} . Reaching $1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ the sample was annealed for 40 hours at this temperature and cooled down to room temperature during 12 hours. After annealing, the rod was cut in discs of 5.2-mm thickness and 12.45-mm diameter by wire-electro discharge machining. After this, they were mechanically polished down to a surface roughness of $6\text{ }\mu\text{m}$. The structure of all samples used in this study was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis (ICP-OES) using a Varian 720-ES setup (Varian Inc., Palo Alto, USA) and by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). For the XRD measurements, a

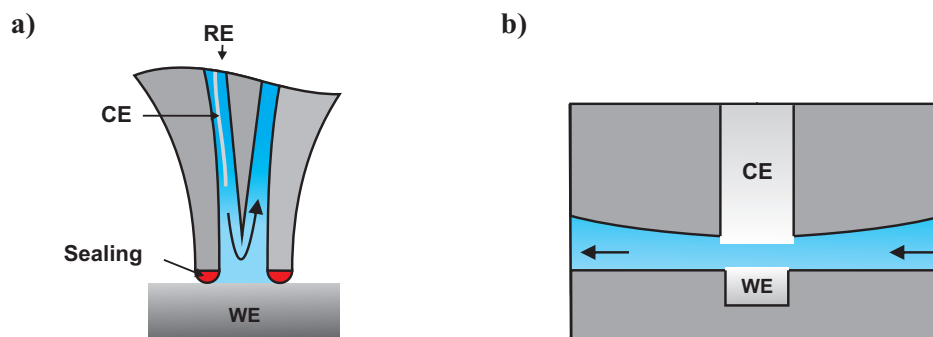


Fig. 1: Schematic view of micro- (a) and macro-flow cell (b) used for the electrochemical measurements

Panalytical XPert Pro diffractometer (Panalytical B.V., Almelo, The Netherlands) with secondary monochromated Cu $K\alpha_1/\alpha_2$ radiation was used. The determination of all crystallographic values (lattice constants, space group and Miller indices) was done by Rietveld refinement using the software Topas (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany). The SEM investigations were performed with a JEOL microscope JSM-7000 F (JEOL Ltd., Tokyo, Japan).

Electrochemical measurements were performed in a modified micro-flow cell [13] with a three-electrode setup and a BioLogic SP150 potentiostat (Bio-Logic SAS, Claix, France). As counter electrode, a platinum wire was used, the reference electrode was Hg/Hg₂SO₄ in 0.5 M sulphuric acid. The ECM measurements were performed in a flow cell (in the following the term macro-flow cell is used) with a gap between counter electrode and sample of 100 μm and an electrolyte flow of 0.6 L min⁻¹ connected to a BOP 20-50 MG potentiostat (Kepco Inc., Flushing, USA) with internal reference. A stainless steel cylinder with a diameter of 12.8 mm was used as counter electrode. Data were acquired using self-programmed LabVIEW software. A schematic view of flow cells used in this work is shown in Fig. 1.

Linear sweep voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy were used for the investigation of the dissolution process. The results were analysed using the software EC-Lab from BioLogic.

Results and Discussion

Chemical and structural sample characterization

For all samples, the homogeneity, the composition and the structure were analysed by spectroscopic techniques, chemical analysis and X-ray diffraction. The homogeneity of the alloys was measured by EDX line scans which were cross-like arranged over the sample surface with a length of 3.5 mm. The vertical line scans are shown on the left side and the horizontal line scans are shown on the right side of Fig. 2. The elements are marked in different colours. For both alloys, the element distribution is constant over the whole measuring area. Neither precipitations nor decompositions can be observed.

The ICP-OES analysis was used for the quantitative analysis of the sample composition. Both samples were dissolved in a mixture (2.4:1) of HCl (37 wt.%) /H₂O₂ (33 wt.%) and heated at 120 °C for 4 h under reflux. The resulting solution was diluted with 1 % HNO₃. The results of the analysis are summarized in Tab. 1. The chemical analysis of the self-prepared sample confirms that the amount of educts used for the preparation of the alloy was also found in the as-prepared sample. The chemical composition of the commercial sample corresponds to the manufacturer's data.

The crystallographic structure of the commercial Ti90Al6V4 and the

Sample	Ti content / wt.%	Al content / wt.%	V content / wt.%
Ti90Al6V4	88	7	4
Ti60Al40	59	41	–

Table 1: Chemical composition of the used samples determined by ICP-OES

self-made Ti60Al40 sample were measured by X-ray diffraction. Fig. 3 shows the corresponding diffraction pattern. The Ti90Al6V4 alloy is a mixture of titaniums cubic α - and hexagonal β -phases [5] which are stabilized by the alloying additives aluminium and vanadium. The Al additive stabilizes the α -phase and vanadium the β -phase. The peak analysis of the diffraction pattern shows that both phases are present. Tab. 2 summarizes the key data.

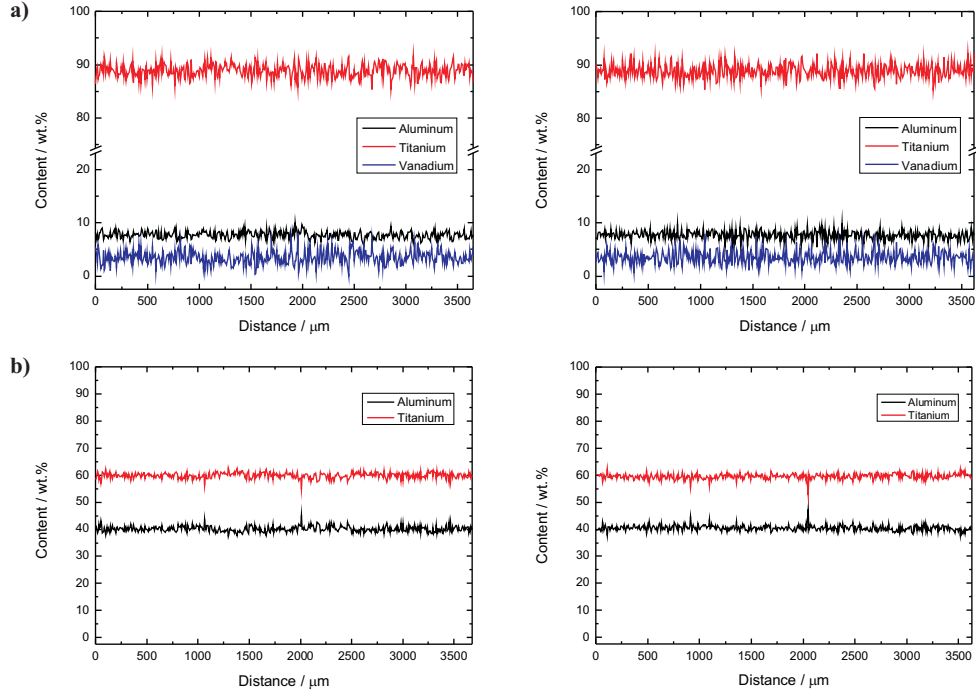


Fig. 2: EDX line-scans of Ti90Al6V4 (a) and Ti60Al40 (b) in vertical (*left*) and horizontal (*right*) direction show a homogeneous element distribution

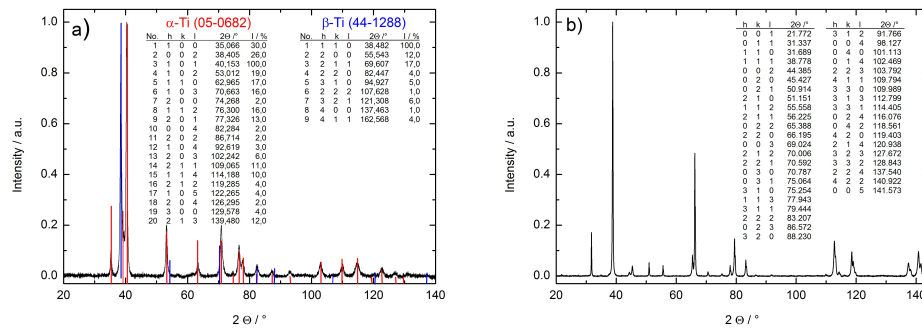


Fig. 3: Background corrected diffraction patterns of Ti90Al6V4 (a) as received and Ti60Al40 (b) after heat treatment. The *inlays* show hkl values and peak positions

Phase	Space group	a / Å	b / Å	c / Å	pdf-number
α -Ti	P63/mmc	2.9500	2.9500	4.6860	005-0682 [14]
β -Ti	Im3m	3.3065	3.3065	3.3065	044-1288 [15]

Table 2: Space group and lattice parameters of α - and β -titanium

The small additive amounts of aluminium and vanadium which are segregated in the grain boundaries cannot be detected by X-ray diffraction. Only a few peaks with very low intensities can be observed. A phase ratio of 1.4 (cubic / hexagonal) can be estimated from the peak intensities (Fig. 3a) at 38.545° and 40.410° (2Θ).

The diffraction pattern of the self-made Ti60Al40 alloy is shown in Fig. 3b. The structure was characterized by Rietveld analysis using the software Topas. A well-fitting result could be received with a tetragonal structure P4/mmm with an a and b lattice parameter of 3.98985 Å and a c lattice parameter of 4.07867 Å . This result corresponds to the estimated phase respecting the phase diagram of titanium-aluminium [16].

Electrochemical characterization

EIS studies and modelling of the native oxide layer

It is known that aluminium as well as titanium has in the as-prepared state an oxide layer which protects the materials against dissolution. If they are dissolved, there is always a transpassive dissolution process [17]. One aim of the present work is the investigation of the dissolution behaviour of the two titanium materials in different electrolytes. For this reason, it is important to know the structure and stability the oxide layers. In a first step, we characterize the native oxide layers on both materials by EIS studies. From the evaluation model used for the EIS studies, we get the information which is a combination of layer thickness, porosity and uniformity [18]. Linear sweep voltammetry studies were performed to support the results of the EIS studies. In these experiments, the samples were measured in native state and after different pre-treatments: etching with diluted hydrofluoric acid and additional oxidization in concentrated nitric acid or by an electrochemical step in the corresponding electrolyte.

The literature reports about different kinds of oxide layers on titanium and its alloys which were investigated by impedance spectroscopy [12, 18–21].

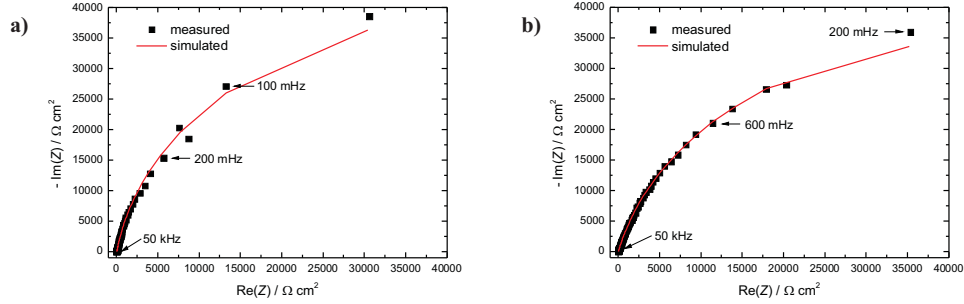


Fig. 4: Nyquist plot of Ti90Al6V4 (a) and Ti60Al40 (b) at E_{OCP} in 1 M NaCl solution

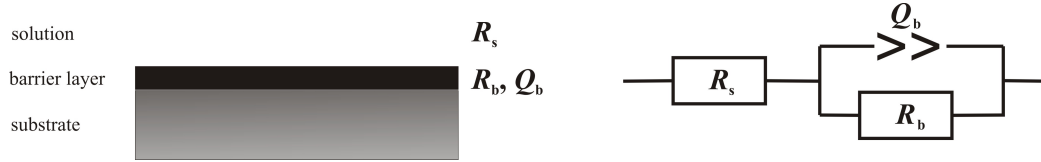


Fig. 5: Single-layer model (*left*) and corresponding equivalent circuit (*right*) used for the evaluation of the EIS data

There are two main models: The two-layer model of Pan et al. [18] bases on an inner barrier layer and an outer porous oxide layer located on the top of the alloy substrate. A single-layer model was developed by González et al. [12] which assumes only one dense oxide layer on top of the bulk alloy material.

For characterization of the native oxide layer, we perform EIS measurements at open circuit potential in a 1 M NaCl solution. The corresponding Nyquist plots are shown in Fig. 4.

The data evaluation according to the single layer model by González [12] was done with the following equivalent circuit including a constant phase element (CPE) and two resistances R_s and R_b (Fig. 6).

R_s represents the ohmic resistance of the electrolyte and the outer environment. The oxide layer was modeled by a resistance R_b and a CPE Q_b . The impedance $Z(f)$ for a given frequency f of a CPE is given by Eq. 5.1 [22].

$$Z(f) = \frac{1}{Q(j \cdot \pi \cdot f)^n} \quad (5.1)$$

where Q and n are model parameter and $j^2 = -1$. In the case of $n = 1$, the CPE corresponds to a conventional capacitor.

Electrochemical impedance spectroscopy was performed for each material at the corresponding open circuit potential listed in Table 3. The pH value was adjusted to 7.0 and the temperature kept constant at 25 °C. Resulting Nyquist plots are shown in Fig. 4. The data were evaluated using the equivalent circuits mentioned above with the fitting software ZFit (BioLogic SAS, Claix, France). The calculated fitting curves based on the determined parameters (Table 3) are also shown in Fig. 4 (solid lines).

Alloy	Electrolyte	R_s $/\Omega cm^2$	Q_b $/\mu F s^{(n-1)} cm^{-2}$	n	R_b $/M\Omega cm^2$	E_{OCP} $/mV$ (vs Hg/Hg ₂ SO ₄)
Ti90Al6V4	1 M NaCl	1468	1.478	0.91	2.8	-841
Ti60Al40	1 M NaCl	485	0.374	0.86	2.7	-986

Table 3: Fitting results for EIS measurements on Ti90Al6V4 and Ti60Al40

The oxide layer of our sample was represented by the layer resistance R_b and by n . The parameters calculated from the CPEs are associated with the layer thickness and a non-uniform current distribution due to defects and porosity inside the layer. An n -value of 1 means a bulk layer without any porosity, and in the absence of a porous layer, the n value is 0.

An analysis of the fit parameter in Table 3 shows that with increasing titanium content, the resistance of the barrier layer R_b increases. This indicates an increase of the oxide layer thickness and its stability. A major stability of oxide film structure which leads to a higher passivity of the surface can be assumed. Investigating the n values, we can see that they are closer to 1 for higher titanium contents. The n value contains information about the layer thickness, porosity and also the uniformity. So we can expect thicker, more uniform, more homogenous and denser oxide layers for higher titanium contents. These results give a hint to a better solubility of the Ti60Al40 alloy in contrast to the Ti90Al6V4 alloy. Summarizing the EIS results, we conclude that a native oxide layer exists on the surface of both alloys but with different structures. The Ti90Al6V4 alloy has a more stable oxide layer than the Ti60Al40 alloy.

Influence of the oxide layer on the dissolution behaviour of the alloys

In this series of measurements, the influence of the native oxide layer on the electrochemical dissolution behaviour of the both alloys was investigated by linear sweep voltammetry. The experiments were performed in a potential range from -2.0 V to +1.0 V (vs. Hg/Hg₂SO₄) in 1 M NaCl, 1 M NaNO₃ and 1 M NaClO₃ solution. The electrolyte is unstirred. The scan rate was kept constant at 20 mV s⁻¹ at pH 7 and at room temperature. The experimental data are displayed in Fig. 6. The corresponding open circuit potential (E_{OCP}) which corresponds to the dissolution resistance is shown in Table 4.

EIS measurements in „Electrochemical characterization“ section show that an oxide layer is present in the native state. This oxide layer influences the electrochemical dissolution of the alloys. If the oxide layer is removed by a chemical treatment, the dissolution of the alloy will be accelerated. This can be observed by a negative shift of the E_{OCP} . In contrast to a removal of the oxide layer, a further increase of the oxide layer thickness by oxidation will shift the E_{OCP} value to more positive values. In a first experiment, the alloys were measured in the native state. After these experiments the oxide layer was influenced by two different ways:

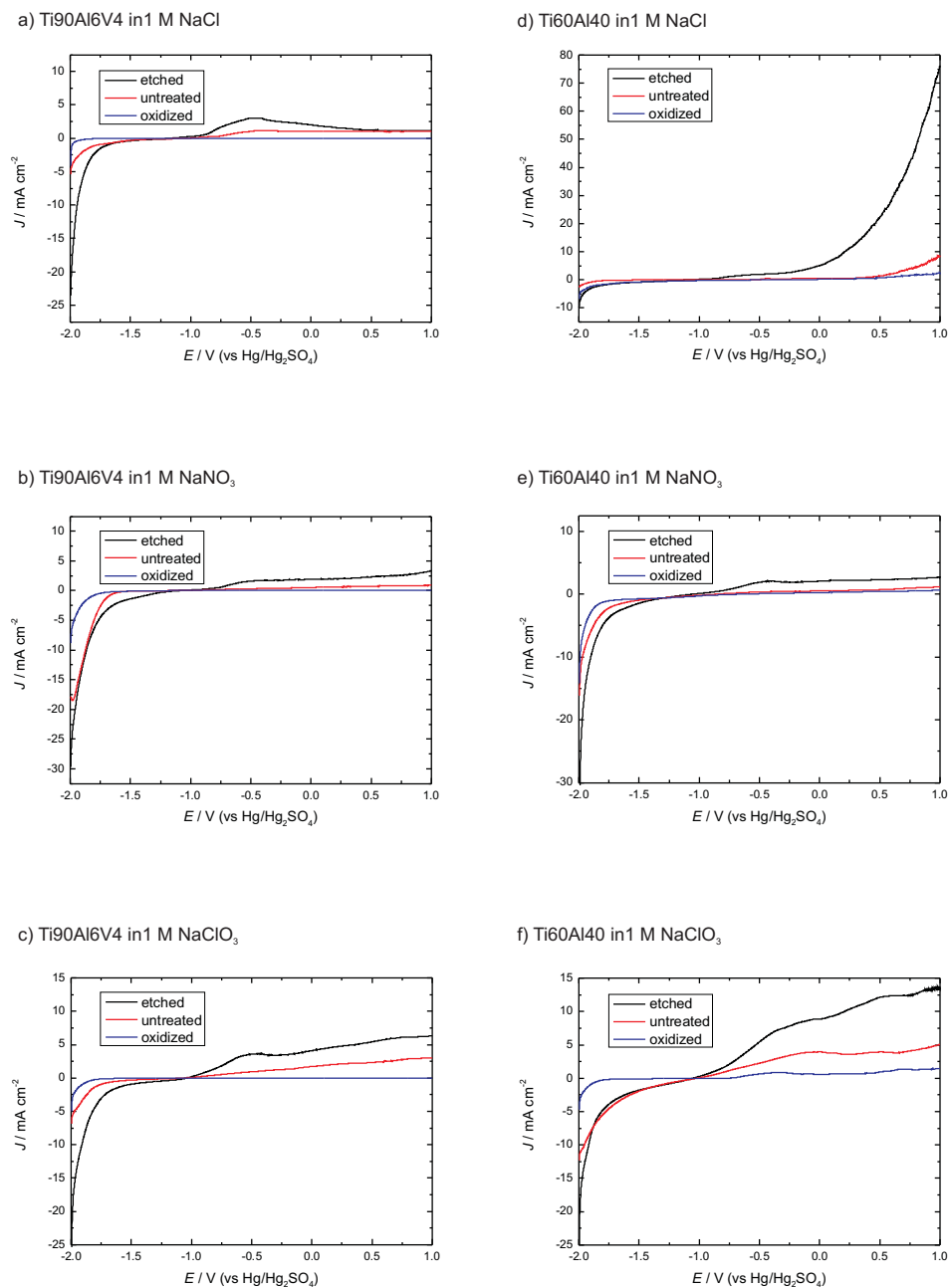


Fig. 6: Linear sweep voltammetry measurements with a scan rate of 20 mV s^{-1} on titanium alloys in different electrolytes

1. The native oxide layer was removed by etching the sample for 10 s in diluted hydrofluoric acid (15 %).
2. The oxide layer thickness was increased by oxidation.

The corresponding E_{OCP} values for the different treatments are shown in Table 4. It can be seen that for each alloy and each electrolyte, there is an influence of the pre-treatment on the E_{OCP} . The thicker the resulting oxide layer, the more positive is the E_{OCP} .

Additionally, the resulting anodic current densities show a dependence of

alloy	electrolyte	pre-treatment	$E_{\text{OCP}} / \text{mV}$ (vs Hg/Hg ₂ SO ₄)
Ti90Al6V4	1.0 M NaCl	etched	-897
		native	-841
		oxidized	-751
Ti90Al6V4	1.0 M NaNO ₃	etched	-867
		native	-830
		oxidized	-670
Ti90Al6V4	1.0 M NaClO ₃	etched	-865
		native	-799
		oxidized	-430
Ti60Al40	1.0 M NaCl	etched	-1051
		native	-986
		oxidized	-840
Ti60Al40	1.0 M NaNO ₃	etched	-1020
		native	-876
		oxidized	-818
Ti60Al40	1.0 M NaClO ₃	etched	-950
		native	-852
		oxidized	-760

Table 4: Determination of E_{OCP} in different electrolytes

the pre-treatment. Some electrolytes can only dissolve the titanium alloys in an active way by using an HF etching before the dissolution process. Evaluating the measurements of Ti90Al6V4, the curves can be divided in two different regions. Between -1 and 0 V (vs Hg/Hg₂SO₄), an active dissolution was observed (region 1) and for higher potentials (region 2), an oxide layer formation takes place (see Fig. 7).

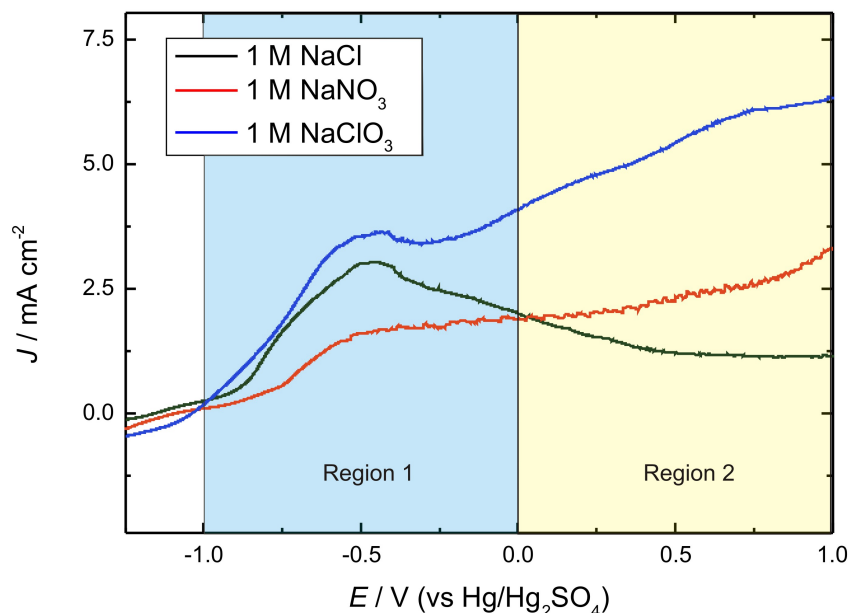


Fig. 7: Dissolution behaviour of etched Ti90Al6V4 samples in different electrolytes (scan rate 20 mV s^{-1})

The current in region 2 results from the oxide layer formation on the unoxidized titanium surface and should correlate with the oxidation power of the electrolyte. It can be seen that the current density in region 2 increases in the order sodium chloride – sodium nitrate – sodium chlorate. Nitrate and chloride ions have a low oxidation power whereas the chlorate ion is a strong oxidation agent.

For Ti60Al40, the chloride electrolyte shows a different behaviour (see Fig. 8). Starting from -0.25 V (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), the current density increases very strong without any trend to passivation. For this reason, we assume an active dissolution. The nitrate electrolyte exhibits a similar behaviour like Ti90Al6V4 with the mentioned two regions. The course of the measurement with the chlorate electrolyte cannot clearly be divided in two regions. The current density for anodic potentials is much higher than for the experiment with the nitrate electrolyte indicating a mixture between oxide layer formation and transpassive dissolution. Maybe, a decomposition of chlorate ions takes place which contributes to the resulting current. A hint for this assumption is the step at $+0.570 \text{ V}$ (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) which could correspond to the perchlorate formation at $+0.512 \text{ V}$ (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$).

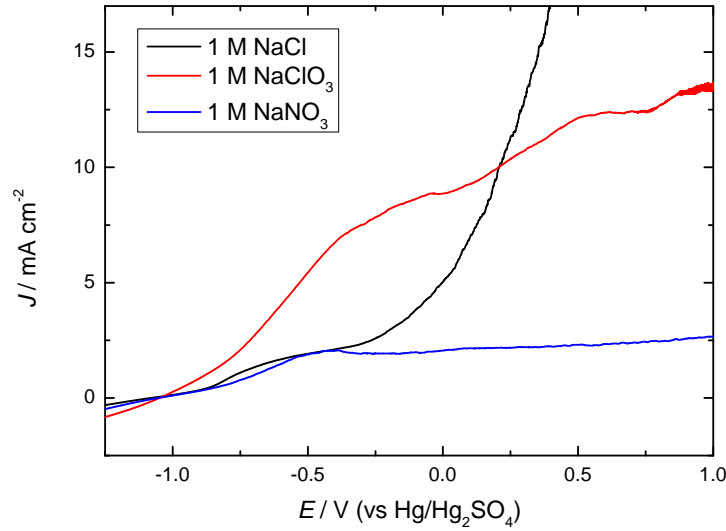


Fig. 8: Dissolution behaviour of etched Ti60Al40 samples in different electrolytes (scan rate 20 mV s⁻¹)

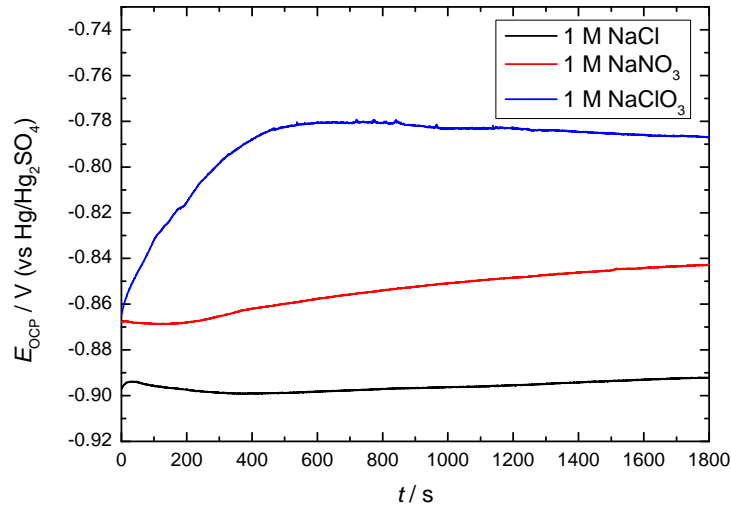


Fig. 9: Time dependence of the E_{OCP} for Ti90Al6V4 measured in different electrolytes

The influence of the oxidation power of the used anions was measured by a time resolved recording of the E_{OCP} . The results are given in Fig. 9. An etched sample of Ti90Al6V4 was immersed in the respective electrolyte and E_{OCP} was recorded for 30 min.

The time dependent evolution of the E_{OCP} values ends in a kind of steady state which depends on the type of electrolyte. The increase of E_{OCP} indica-

tes the formation of an oxide layer. To quantify this process we regard the potential difference between the initial potential at $t = 0$ s and the potential in the steady state region. From these measurements, we conclude that the formation of an oxide layer is much faster in a chlorate electrolyte than in chloride or nitrate electrolyte.

Dissolution behaviour in an ECM-like process

The experimental proof of the developed model was done by an ECM-like process on the lab scale. Therefore, macro-flow cell experiments were performed. As described in „Experimental“ section, it consists of a two-electrode setup with a stainless steel counter electrode and a titanium-alloy working electrode. In this two-electrode setup, the electrodes were directly connected to a power supply. To determine the starting voltage for the material dissolution, the applied voltage was increased from -2 to 10 V with a scan rate of 50 mV s^{-1} . The samples were measured in native state. The resulting current density - time curves can be seen in Fig. 10.

Figure 10 shows that the alloy compositions as well as the electrolyte influence the dissolution behaviour of the material. It is well known that there is a natural oxide layer on top of the titanium alloys. This oxide layer could be verified by electrochemical methods (see „Electrochemical characterization“ section). As expected, the current-voltage curves show in both cases a distinct area of passivation. For untreated samples, there is almost no active dissolution but only a transpassive one which starts at the dissolution voltage (E_{diss}). In Fig. 10 E_{diss} can be determined by evaluating the inflection point of the current-voltage curve. E_{diss} is much higher for the titanium rich alloy than for Ti60Al40. The higher the titanium content, the lower the current density during the dissolution process. So it is easier to machine alloys with lower titanium contents.

There is a second influencing factor on the dissolution behaviour. The electrolyte also plays an important role. Compared to the NaNO_3 -electrolyte, the NaCl electrolyte lowers E_{diss} : The dissolution starts at lower voltages, which indicates a better machinability using this kind of electrolyte.

As Fig. 10a shows, there is no dissolution for the Ti90Al6V4 alloy using the nitrate electrolyte in the measured voltage range. There is only a passivation of the surface. In the case of halide electrolytes, different dissolution mechanisms [12, 23, 24] were proposed. The difference between these mechanisms is the modification of the formed titanium oxide which is in one case TiO_2 [12, 24] and in the other Ti_2O_3 [23]. The intermediate compounds are the corresponding halide complexes or the protolysis products of the

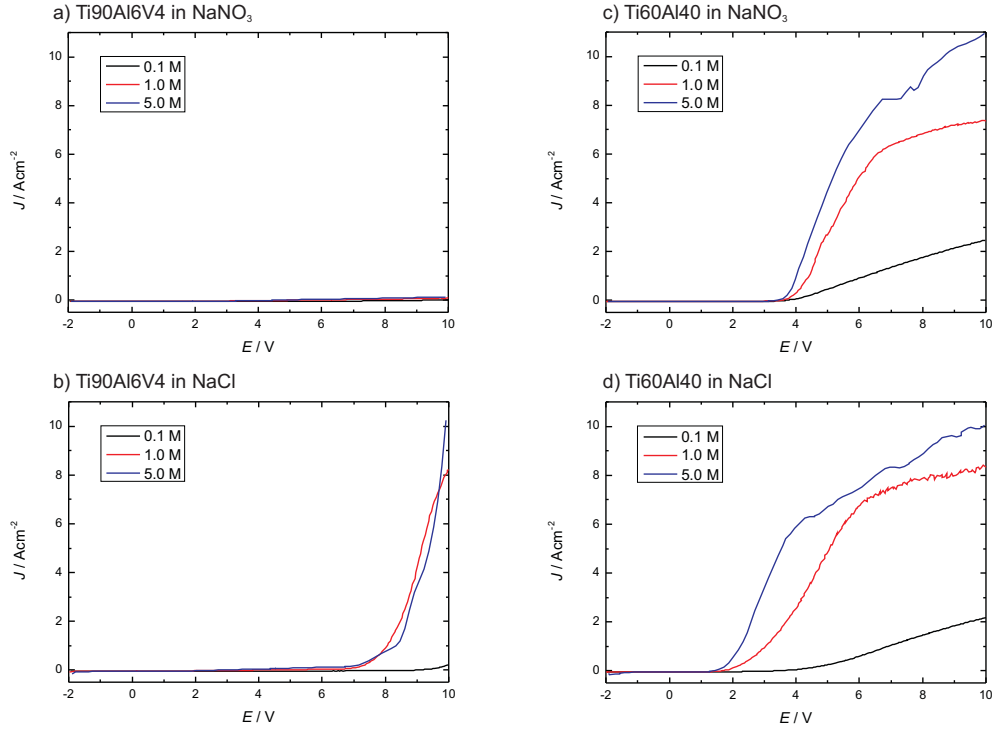


Fig. 10: Determination of starting voltage for dissolution of **a** Ti90Al6V4 and **b** Ti60Al40 in different electrolytes (scan rate 50 mV s^{-1})

titanium halides. For this reason, kinetic and also thermodynamic effects are responsible for the faster dissolution of the titanium alloys in halide solutions. Therefore, a chloride containing electrolyte could be used for this purpose.

The electrolytes concentration is also very important for the dissolution behaviour. In the present work, three different concentrations (0.1 M, 1.0 M and 5.0 M) were used. Beside the above-mentioned dependencies, also a concentration influence could be observed. For low-concentrated electrolytes (0.1 M), there was a higher dissolution voltage E_{diss} than for the concentrated ones (1.0 M and 5.0 M). Between the 1.0 and the 5.0 M electrolyte, there is almost no difference in E_{diss} but there is a distinct difference in the maximum of current density. So for higher concentrations, a higher current density and therefore a higher machining rate were observed. An overview about the dissolved alloy masses is given in Table 5. Figures 11 and 12 show the sample surfaces and side view, respectively. A possible explanation for the differences between each electrolyte concentration might be the degree of



Fig. 11: Top view of the samples after ECM-like experiments in a macro-flow cell using NaCl and NaNO₃ electrolytes with different concentrations. The diameter of the samples is 12.45 mm

Alloy	Electrolyte	dissolved mass
Ti90Al6V4	0.1 M NaNO ₃	0.00384 g
Ti90Al6V4	0.1 M NaCl	0.00840 g
Ti90Al6V4	1.0 M NaNO ₃	0.00407 g
Ti90Al6V4	1.0 M NaCl	0.12650 g
Ti90Al6V4	5.0 M NaNO ₃	0.00443 g
Ti90Al6V4	5.0 M NaCl	0.22811 g
Ti60Al40	0.1 M NaNO ₃	0.15105 g
Ti60Al40	0.1 M NaCl	0.17006 g
Ti60Al40	1.0 M NaNO ₃	0.22878 g
Ti60Al40	1.0 M NaCl	0.30900 g
Ti60Al40	5.0 M NaNO ₃	0.53946 g
Ti60Al40	5.0 M NaCl	0.67565 g

Table 5: Dissolved mass in macro-flow cell experiments for different alloys and electrolytes during a time period of 480 s

coverage with the reactive ion species. For low concentrations (0.1 M), lower degrees of coverage can be assumed. In the case of Ti90Al6V4 in a NaCl

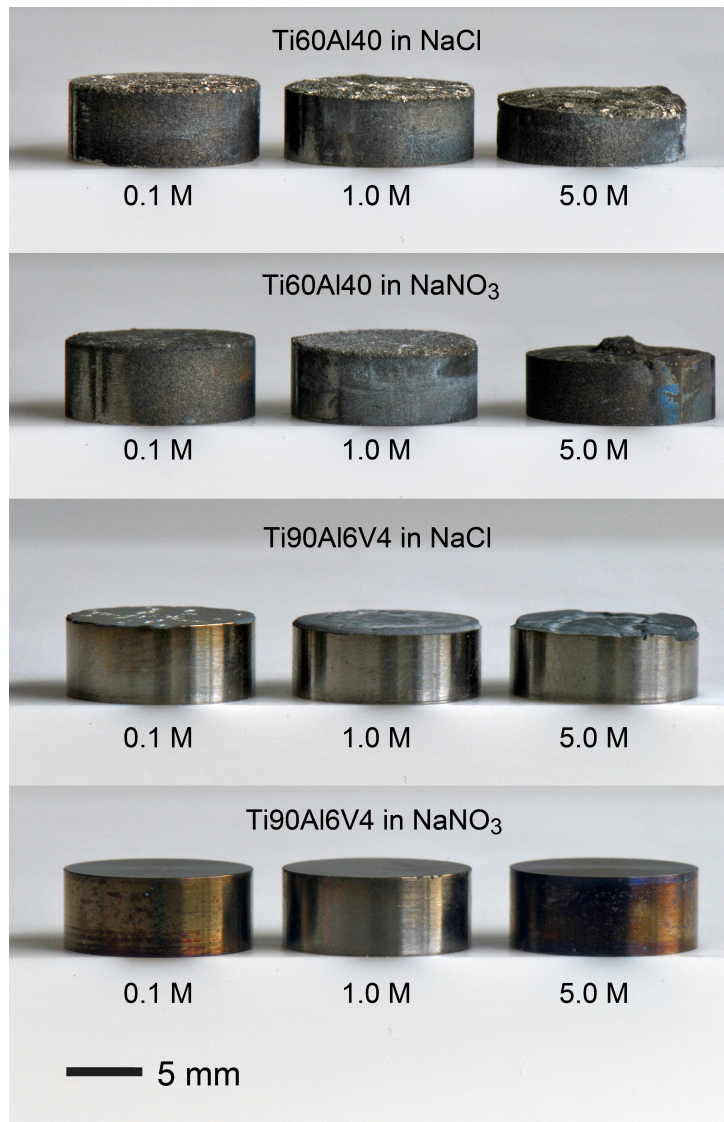


Fig. 12: Side view of the samples shows the influence of the different electrolytes on the dissolution rate in macro-flow cell experiments

electrolyte, pitting can be observed. This effect may result from a strong chemical interaction between the oxide surface and the halide ions which depends on the halide concentration, the layer thickness, the crystallinity and the applied voltage [25].

A higher voltage has to be applied to initiate a significant transpassive dissolution process. If the concentration of the reactive species increases (1.0 M), also the degree of coverage increases and the voltage for transpassive dissolution decreases. A further increase of electrolyte concentration does

not lower the dissolution voltage E_{diss} , but it increases the conductivity of the electrolyte. The resulting current density is related to the conductivity of the electrolyte by the Ohms law, and therefore, a higher conductivity leads to higher resulting current densities.

Using Faradays law [26], it can be seen that a higher current density increases the dissolution rate of the material. So a higher concentration improves the machinability of an electrolyte system. The literature reports about an influence of electrolytes flow rate on the removal behaviour of other materials like steel and cast iron [27,28].

The influence of the flow rate on the removal behaviour was measured for Ti90Al6V4 in sodium chloride electrolyte. Flow rates of 0.35 and 0.6 L min⁻¹ were used. The results show that the dissolution voltage E_{diss} was changed only around 100 mV. For higher flow rates the dissolution starts earlier. During the dissolution process gas evolution could not be avoided and for this reason, a higher flow rate is required to flush out the dissolution products and especially evolving gases. If the flow rate is too low, there is an accumulation of gas bubble in the gap between working and counter electrode and no reproducible results can be obtained due to a jumping current density signal.

A sufficient electrolyte flushing was reached at 0.6 L min⁻¹, and for this reason the electrolyte flow rate kept constant for all experiments.

For a better understanding of the dissolution process itself and the influence of the alloying elements, the ratio of dissolved ions in the used electrolyte is investigated by ICP-OES. For this series of experiments, during each chronoamperometric measurement, a sample was taken from the electrolyte every minute and the titanium and aluminium content was determined. The development of the concentration ratio of aluminium and titanium is shown in Fig. 13. For each time step, the reproducibility was tested with four individual samples. The average value and the standard deviation are also shown.

Over the complete measuring period, a nearly constant ratio of Al/Ti ion concentrations can be observed. For the Ti60Al40 alloy, the measured concentrations fit with the expected ones. If the kinetic of the dissolution process for Ti and Al is comparable, there should be a ratio of 66 %. Our experiment shows a ratio between 56 and 70 %. The dissolution of Ti90Al6V4 shows a similar behaviour for the chloride containing electrolyte. The ratio of dissolved ions is also in the expected range of about 7 % and almost constant for the whole period. In the case of measuring Ti90Al6V4 in a nitrate electrolyte, the amount of dissolved ions was below the detection limit of the ICP-OES analysis. Therefore, no results are shown. The error bars in Fig. 13b are bigger than in Fig. 13a because the dissolved mass of

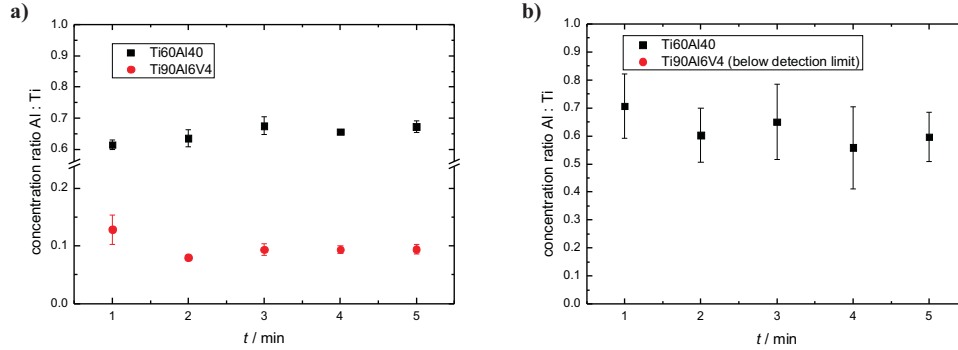


Fig. 13: Concentration of titanium and aluminium ions in the electrolyte after dissolution of Ti60Al40 (*black squares*) and Ti90Al6V4 (*red points*) in **a** 1 M NaCl and **b** 1 M NaNO₃ solution. For experiments of Ti90Al6V4 in nitrate electrolytes, the concentrations of Ti and Al ions are below the detection limit and are not displayed. The *error bars* resulting from the standard deviation

the sample is very low and therefore the errors of the analysis increase also. So we assume for both electrolytes that there is no favoured dissolution of one element because titanium and aluminium are dissolved in comparable amounts.

Conclusions

1. A Ti60Al40-alloy was prepared by arc melting. The resulting samples are chemically and structurally homogeneous. A tetragonal crystal structure can be determined by Rietveld refinement.
2. The existence of a natural oxide layer on top of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 was verified by EIS. Evaluating the measurements with the model of González et al., the oxide layer of Ti60Al40 is less distinct than the oxide layer of Ti90Al6V4.
3. The evolution of the oxide layer depends on the type of electrolyte, on the pre-treatment of the alloy, and on the alloy composition:
 - The oxidation power of the used electrolyte anions increases in the

order $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_3^-$ shifting E_{OCP} to more positive values due to enhanced oxide layer formation.

- Comparing an etched, a natural, and an oxidized surface, the shift of E_{OCP} to more positive values is caused by an increased oxide layer.
 - E_{OCP} for Ti90Al60V4 is more positive than for Ti60Al40 because the titanium content of the alloy leads to a higher oxidation.
4. The dissolution of the alloys in flow cell measurements was influenced by the type of alloy and electrolyte, the electrolyte concentration and flow rate:
- Compared with Ti60Al40, E_{diss} of Ti90Al6V4 is increased because of the distinction of the oxide layer. Non-halide containing electrolytes lead for Ti90Al6V4 to passivation whereas Ti60Al40 can be dissolved in non-halide and halide containing electrolytes.
 - Effective electrolytes for the dissolution of titanium alloys contain halides. The reason for this could be a two-step mechanism which was proposed by the literature.
 - The concentration of the electrolyte influences E_{diss} and the resulting current density. For concentrations above 1 M, the influence of the electrolyte concentration decreases, whereas the current density increases with the electrolyte concentration due to a higher conductivity.
 - E_{diss} is marginal influenced by the electrolyte flow rate. A minimum flow rate of 0.6 L min^{-1} is necessary to remove reaction products and gas bubbles from the electrode surface.
5. The homogeneous dissolution of the alloying elements was verified by time-resolved ICP-OES analysis.

Summarizing the present results, both titanium alloys are suitable for ECM applications but the electrolytes and the applied potentials have a large influence on the machining behaviour. Depending on the alloy and the desired structure, the experimental parameters have to be carefully chosen. For industrial processes, it is very difficult to optimize a set of parameter in a running production plant. For this reason, preliminary studies are necessary. As shown in the present study, these kinds of experiments (micro- and macro-flow cell) are a powerful tool to determine a set of appropriate machining parameter.

Acknowledgements

This work was financially supported by the European Union within the Interreg IV A program „Initiative PRECISE“. We thank Prof. Dr. Rolf Hempelmann and Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre for fruitful discussions, Elfi Jungblut, Dipl.-Ing. Sylvia Kuhn, M. Sc. Dan Durneata, Andreas Kirsch and Dr. Nathalie Kunkel for experimental support.

References

- [1] LONG, M. ; RACK, H.J.: Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. In: *Biomaterials* 19 (1998), Nr. 18, S. 1621 – 1639
- [2] RACK, H.J. ; QAZI, J.I.: Titanium alloys for biomedical applications. In: *Materials Science and Engineering: C* 26 (2006), Nr. 8, S. 1269 – 1277
- [3] WANG, K.: The use of titanium for medical applications in the USA. In: *Materials Science and Engineering: A* 213 (1996), Nr. 12, S. 134 – 137
- [4] PETERS, M. ; KUMPFERT, J. ; WARD, C.H. ; LEYENS, C.: Titanium Alloys for Aerospace Applications. In: *Advanced Engineering Materials* 5 (2003), Nr. 6, S. 419–427
- [5] BOYER, R.R.: An overview on the use of titanium in the aerospace industry. In: *Materials Science and Engineering: A* 213 (1996), Nr. 12, S. 103 – 114
- [6] NIINOMI, M.: Mechanical properties of biomedical titanium alloys. In: *Materials Science and Engineering: A* 243 (1998), Nr. 12, S. 231 – 236
- [7] FROES, F.H. ; SURYANARAYANA, C. ; ELIEZER, D.: Synthesis, properties and applications of titanium aluminides. In: *Journal of Materials Science* 27 (1992), Nr. 19, S. 5113–5140

-
- [8] ASPINWALL, D.K. ; DEWES, R.C. ; MANTLE, A.L.: The Machining of γ -TiAl Intermetallic Alloys. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 54 (2005), Nr. 1, S. 99 – 104
- [9] BHATTACHARYYA, B ; MITRA, S ; BORO, A.K: Electrochemical machining: new possibilities for micromachining. In: *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 18 (2002), Nr. 3 - 4, S. 283 – 289
- [10] NOORT, R.: Titanium: The implant material of today. In: *Journal of Materials Science* 22 (1987), Nr. 11, S. 3801–3811
- [11] DE ASSIS, S.L. ; WOLYNEC, S. ; COSTA, I.: Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. In: *Electrochimica Acta* 51 (2006), Nr. 89, S. 1815 – 1819
- [12] GONZÁLEZ, J.E.G ; MIRZA-ROSCA, J.C: Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 471 (1999), Nr. 2, S. 109 – 115
- [13] LOHRENGEL, M.M. ; ROSENKRANZ, C. ; KLÜPPEL, I. ; MOEHRING, A. ; BETTERMANN, H. ; VAN DEN BOSSCHE, B. ; DECONINCK, J.: A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities. In: *Electrochimica Acta* 49 (2004), Nr. 1718, S. 2863 – 2870
- [14] EPPELSHEIMER, D.S. ; PENMAN, R.R.: Accurate Determination of the Lattice of Beta-Titanium at 900°C. In: *Nature* 166 (1950), Nr. 4231, S. 960
- [15] DOWNS, R.T. ; BARTELMERHS, K.L. ; GIBBS, G.V. ; BOISEN JR, M.B.: Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials. In: *American Mineralogist* 78 (1993), Nr. 9-10, S. 1104–1107
- [16] MURRAY, J.L.: Calculation of the titanium-aluminum phase diagram. In: *Metallurgical Transactions A* 19 (1988), Nr. 2, S. 243–247
- [17] SCHENK, R.: The Corrosion Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: *Titanium in Medicine*. Springer Berlin Heidelberg, 2001 (Engineering Materials), S. 145–170
- [18] PAN, J. ; THIERRY, D. ; LEYGRAF, C.: Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. In: *Electrochimica Acta* 41 (1996), Nr. 78, S. 1143 – 1153

- [19] TOMASHOV, N.D. ; CHERNOVA, G.P. ; RUSCOL, Yu.S. ; AYUYAN, G.A.: The passivation of alloys on titanium bases. In: *Electrochimica Acta* 19 (1974), Nr. 4, S. 159 – 172
- [20] HEFNY, M.M. ; MAZHAR, A.A. ; EL-BASIOUNY, M.S.: Dissolution Behaviour of Titanium Oxide in H_2SO_4 and NaOH from Impedance and Potential Measurements. In: *British Corrosion Journal* 17 (1982), Nr. 1, S. 38–41
- [21] EL-BASIOUNY, M.S. ; MAZHAR, A.A.: Electrochemical Behavior of Passive Layers on Titanium. In: *Corrosion* 38 (1982), Nr. 5, S. 237–240
- [22] HIRSCHORN, B. ; ORAZEM, M.E. ; TRIBOLLET, B. ; VIVIER, V. ; FRA-TEUR, I. ; MUSIANI, M.: Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films: II. Applications. In: *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010), Nr. 12, S. C452–C457
- [23] BANNARD, J.: On the electrochemical machining of some titanium alloys in bromide electrolytes. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 6 (1976), S. 477–483
- [24] ROLSTEN, R.F.: Solution chemistry of the electrochemical machining of titanium, niobium and tantalum. In: *Journal of Applied Chemistry* 18 (1968), Nr. 10, S. 292–296
- [25] CASILLAS, N. ; CHARLEBOIS, S.J. ; SMYRL, W.H. ; WHITE, H.S.: Scanning Electrochemical Microscopy of Precursor Sites for Pitting Corrosion on Titanium. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993), Nr. 9, S. L142–L145
- [26] FARADAY, M.: Experimental Researches in Electricity. Seventh Series. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 124 (1834), S. 77–122
- [27] DA SILVA NETO, J.C.: Accuracy in Electrochemical Machining: A Study of Case. In: *Proceedings of 20th International Congress of Mechanical Engineering.*, 2009
- [28] WANG, S. ; ZENG, Y. ; LIU, Y. ; ZHU, D.: Micro wire electrochemical machining with an axial electrolyte flow. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 63 (2012), Nr. 1-4, S. 25–32

Anhang

A Veröffentlichungen, Proceedings

1. K. Schüler, B. Philippi, M. Weinmann, V.M. Marx, H. Vehoff
„Effects of processing on texture, internal stresses and mechanical properties during the pulsed electrodeposition of nanocrystalline and ultra-fine-grained Nickel“
Acta Materialia 61, 2013, 3945 - 3955
2. M. Weinmann, A. Jung, H. Natter
„Magnetic field-assisted electroforming of complex geometries“
Journal of Solid State Electrochemistry 17, 2013, 2721-2729
3. M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, H. Natter
„Corrosion-investigations on Titanium-Aluminium alloys for ECM applications“
Proceedings of the International Conference on Advanced Manufacturing for Multifunctional Miniaturised Devices 15th and 16th July, 2013, Zweibrücken, ISBN 978-3-00-043262-0
4. F.L. Miguel, R. Müller, M. Weinmann, R. Hempelmann, S. Mathur, F. Mücklich
„Production and characterization of nanocomposite thin films based on Ni matrix reinforced with SnO₂ single-crystalline nanowires for electrical contact applications“
Journal of Alloys and Compounds 603, 2014, 14-18
5. M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, W. Munief, M. Saumer, H. Natter
„Photolithography - Galvanoforming - Pulse Electrochemical Machi-

- ning: An Innovative Process Chain for the High Precision and Reproducible Manufacturing of Complex Microstructures“
International Journal of Electrochemical Science 9, 2014, 3917-3927
6. M. Weinmann, M. Stolpe, O. Weber, R. Busch, H. Natter
„Electrochemical dissolution behavior of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 used for ECM applications“
Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, DOI:10.1007/s10008-014-2621-x
7. O. Weber, M. Weinmann, H. Natter, D. Bähre
„Fundamentals Of Electrochemical Machining (ECM) Of Cast Irons In NaNO₃-Electrolyte“
Corrosion Science, 2014, eingereicht
8. H. Natter, M. Weinmann, W. Munief, O. Weber, D. Bähre, M. Saumer
„PhoGaTool: A new Process Chain for Manufacturing of ECM Tools“
International Symposium on ElectroChemical Machining Technology, INSECT 2014. Proceedings, akzeptiert

B Vorträge

1. A. Jung, M. Weinmann, H. Natter, S. Diebels, M.R. Koblishka, E. Lach, R. Hempelmann
„Synthesis and mechanical properties of nano-nickel and nano-Ni/Al₂O₃ coated hybrid metal foams by electrodeposition“
8th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, ED-nano8, 17.-19. März 2011, Mailand, Italien
2. M. Weinmann, M. Zamanzade, A. Barnoush, H. Natter, R. Hempelmann
„Investigations on the influence of magnetic fields on Nickel deposition“
Electrochemistry, 17.-19. September 2012, München
3. M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, H. Natter
„Corrosion-investigations on Titanium-Aluminium alloys for ECM applications“
International Conference on Advanced Manufacturing for Multifunctional Miniaturised Devices, 15.-16. Juli 2013, Zweibrücken

4. M. Weinmann
„Elektrochemische Metallabtragung - ECM an innovativen Materialien“
Laborgespräche Elektrochemie, 4. Dezember 2013, Saarbrücken
5. M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, W. Munief, M. Saumer, H. Natter
„Kombination von Photolithographie und elektrochemischer Abscheidung zur Herstellung mikrostrukturierter Werkzeuge für ECM-Anwendungen“
113. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 29.-31. Mai 2014, Hamburg
6. H. Natter, M. Weinmann, W. Munief, O. Weber, D. Bähre, M. Saumer
„PhoGaTool: A new Process Chain for Manufacturing of ECM Tools“
International Symposium on ElectroChemical Machining Technology, INSECT 2014, 13.-14. November 2014, Saarbrücken

C Posterbeiträge

1. M. Weinmann, A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann
„Nanocrystalline Nickel and n-Ni/n-Al₂O₃ metal matrix composites for galvanofarming“
8th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, ED-nano8, 17.-19. März 2011, Mailand, Italien
2. M. Weinmann, A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann,
„Untersuchung des Magnetfeldeinflusses auf die galvanische Abscheidung von Nickel“
110. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 2.-4. Juni 2011, Berlin
3. M. Weinmann, A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann,
„Electrodeposition of Nickel in magnetic fields“
International Workshop on Electrocatalysis, 25.-27. März 2012, Saarbrücken
4. M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, H. Natter
„Corrosion-investigations on Titanium-Aluminium alloys for ECM applications“

International Conference on Advanced Manufacturing for Multifunctional Miniaturised Devices, 15.-16. Juli 2013, Zweibrücken

5. M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, H. Natter
„Investigation on the electrochemical corrosion behavior of Titanium-Aluminium materials“
Wissenschaftsforum CHEMIE, 2.-4. September 2013, Darmstadt
6. F.L. Miguel, R. Müller, M. Weinmann, R. Hempelmann, S. Mathur, F. Mücklich
„Production and characterization of nanocomposite thin films based on metallic matrix reinforced with SnO_2 single-crystalline nanowires for electrical contact applications“
Doktorandentag der Fakultät 8, 13. November 2013, Saarbrücken
7. H. Natter, A. Jung, M. Weinmann
„Magnetic field assisted electroforming: From basic research to technical applications“
113. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 29.-31. Mai 2014, Hamburg
8. M. Weinmann, A. Jung, H. Natter
„Magnetic field assisted electroforming: From basic research to technical applications“
Electrochemistry, 22.-24. September 2014, Mainz

D Buchkapitel

1. A. Jung, M. Weinmann, H. Natter
„Electroforming and electrodeposition on complex 3D geometries – special requirements and new methods –“
Nano-aspects of Electrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques, Springer-Verlag, eingereicht

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann, der mir dieses sehr spannende Forschungsthema überlassen hat, für seine Unterstützung und sein stetes Interesse während der gesamten Dauer meiner Promotion und die Möglichkeit meine Ergebnisse auf nationalen und internationalen Konferenzen zu präsentieren.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des gemeinsamen Projektes „Initiative PRECISE“ und die Bereitschaft als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen.

Bei Herrn Dr. Harald Natter bedanke ich mich für seine Unterstützung in den vergangenen vier Jahren. Er stand jederzeit für Diskussionen zur Verfügung und lieferte viele Ideen und Ansatzpunkte für neue Untersuchungen. Er hat damit einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet. Darüber hinaus danke ich ihm für die Vermittlung der Kenntnisse in Röntgenbeugung und Elektrochemie.

Frau Dr.-Ing. Dr. Anne Jung danke ich für die sehr gute und erfolgreiche Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes „Galvanoformen 21“. Darüber hinaus bin ich sehr dankbar, dass sie mich bei der Einarbeitung in das Thema Galvanoformung zu Beginn meiner Promotion mit Rat und Tat unterstützt hat. Ohne diese Hilfe wären sicherlich einige Ergebnisse so nicht zu erreichen gewesen. Ich danke ihr für ihre stete Diskussionsbereitschaft, auch über die gemeinsame Projektarbeit hinaus, sowie die kritische Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit.

Für die Diskussionsbereitschaft und die vielen Hilfestellungen bei elektrochemischen Fragen danke ich Herrn Dr. Jens Mitzel und Herrn Dan Durneata.

Meinen Kollegen in den beiden Forschungsprojekten sei an dieser Stelle ebenfalls für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit gedankt. Besonders hervorzuheben sind dabei Frau Michaela Prell, die mich mit der Bestimmung von Materialparametern und der Anfertigung von REM-Aufnahmen im

Rahmen des Projektes „Galvanoformen 21“ unterstützt hat und Herr Olivier Weber für die enge Zusammenarbeit in den letzten 2,5 Jahren im Rahmen der „Initiative PRECISE“. Durch zahlreiche Diskussionen, sowie seine Einführung in das Thema der elektrochemischen Abtragung hat er den Einstieg in das Themengebiet wesentlich erleichtert. Ich danke ihm auch für die Unterstützung bei den Laserscanning-Aufnahmen und die durchgeführten ECM-Messungen.

Frau Anette Britz danke ich für ihre vielfältige Unterstützung bei Experimenten. Darüber hinaus bedanke ich mich auch für die Aufmunterung, wenn es experimentell gerade nicht so toll lief.

Ein besonderer Dank gilt auch den technischen Mitarbeitern des Arbeitskreises für ihre Unterstützung in den letzten Jahren. Herrn Dieter Münch danke ich für die vielen konstruktiven Diskussionen über Versuchsaufbauten und deren Verbesserung und die Herstellung unzähliger Referenzelektroden. Frau Elfi Jungblut danke ich für die Durchführung der ICP-OES Messungen, Frau Sylvia Kuhn für die zahlreichen elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Analysen.

Frau Petra Theobald danke ich für ihre Unterstützung bei der Bewältigung der vielen bürokratischen Hürden im Arbeitsalltag und der Hilfe bei allen sonstigen Fragestellungen rund um den Unibetrieb.

Der Werkstatt der physikalischen Chemie, sowie Herrn Peter Limbach und Herrn Stefan Schmitz danke ich für die Anfertigung der unzähligen Versuchsaufbauten und der Anfertigung vieler Proben. Herrn Rudolf Richter gilt mein Dank für die Konstruktion der makro-Durchflusszelle. Ohne diese Unterstützung wäre diese Arbeit unmöglich gewesen.

Herrn Andreas Kirsch danke ich für die Unterstützung bei Härtemessungen und für das Durchführen der Wärmebehandlung an den Titan-Aluminium-Legierungen.

Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die gute Zusammenarbeit in den letzten vier Jahren.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin, die mich im Laufe des Studiums und während der Promotion in allen Bereichen unterstützt haben. Insbesondere danke ich meinen Eltern, ohne deren Unterstützung ich diesen Weg nicht hätte bestreiten können. Vielen Dank für Alles!